

ELEKTROABSORPTION UND ELEKTROREFLEXION
VON
 As_2Se_3 - EINKRISTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HANS-LUDWIG ALTHAUS
aus Marburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

ELEKTROABSORPTION UND ELEKTROREFLEXION
VON
 As_2Se_3 -EINKRISTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

HANS-LUDWIG ALTHAUS

aus Marburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am:	16.11.1978
Tag der mündlichen Prüfung am:	28.11.1978
Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Weiser
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. O. Madelung

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Proben, Meßverfahren, Meßapparaturen	4
2.1. Proben	4
2.2. Meßverfahren	5
2.3. Meßapparaturen	7
3. Experimentelle Ergebnisse	11
3.1. Elektroabsorption	12
3.1.1. Elektroabsorption bei $T = 7 \text{ K}$	12
3.1.1.1. Polarisationsabhängigkeit	12
3.1.1.2. Feldrichtungsabhängigkeit	14
3.1.2. Temperaturabhängigkeit der Elektroabsorption	14
3.1.2.1. Temperaturabhängigkeit der Spektren von "dünnen" Kristallen	15
3.1.2.2. Temperaturabhängigkeit der Elektroabsorp- tion von "dicken" Kristallen	18
3.1.3. Feldstärkenabhängigkeit	19
3.1.4. Zusammenfassung der Elektroabsorptionsergeb- nisse	22
3.2. Elektroreflexion	23
3.2.1. Einfluß der Polarisation des Lichtes	23
3.2.2. Feldrichtungsabhängigkeit	27
3.2.2.1. Spektren $\vec{E}II\vec{c}$ und $\vec{F}II\vec{a}$, $\vec{F}II\vec{c}$	29
3.2.2.2. Spektren $\vec{E}II\vec{b}$ und $\vec{F}II\vec{b}$, $\vec{F}_{\perp}\vec{b}$	29
3.2.3. Temperaturabhängigkeit	31
3.2.4. Feldstärkenabhängigkeit	32
3.2.5. Zusammenfassung der Elektroreflexionsergeb- nisse	35

	Seite
3.3. $\Delta\epsilon_2$ - Spektren	36
3.3.1. Vergleich von $\Delta\epsilon_1^-$, $\Delta\epsilon_2^-$, und $\Delta R/R$ -Spektren	38
3.3.2. Analyse der $\Delta\epsilon_2$ - Spektren	41
3.3.2.1. Vergleich von ϵ_2^- und $\Delta\epsilon_2^-$ Spektren	41
3.3.2.2. Übergänge $\vec{E}II\vec{C}$	43
3.3.2.3. Übergänge $\vec{E}II\vec{B}$	43
3.3.2.4. Einfluß der Feldrichtung in den $\Delta\epsilon_2$ - Spektren	44
4. Diskussion der Meßergebnisse	46
4.1. Kristallstruktur und Symmetrie	46
4.2. Bandstruktur von As_2Se_3	50
4.2.1. Optische Übergänge in Γ	55
4.3. Vergleich der Meßergebnisse mit der Bandstruktur	58
4.3.1. Zuordnung der $\Delta\alpha$ - Strukturen	59
4.3.2. Zuordnung der $\Delta\epsilon_2$ - Strukturen	60
4.3.2.1. Übergänge für $\vec{E}II\vec{C}$	62
4.3.2.2. Übergänge für $\vec{E}II\vec{B}$	64
4.3.3. Weitere Zuordnungsmöglichkeiten	65
4.3.4. Zusammenfassende Darstellung der gefundenen Übergänge	67
5. Schlußfolgerung	70
Literaturverzeichnis	73

Zusammenfassung

An As_2Se_3 , einem Halbleiter, der in einem monoklinen Schichtengitter kristallisiert, wurde Elektroabsorption im Energiebereich von 1,9 eV bis 2,16 eV und Elektreflexion im Bereich von 2,1 eV bis 2,85 eV durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen ein indirektes Gap bei 2,002 eV und ein direktes bei 2,193 eV.

Im Bereich des indirekten Gaps werden 8 Übergänge identifiziert, die aus dem Valenzband längs der Λ - oder H-Achse in das 4-fach durch Interlayer- und Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltene Leitungsband in Γ gehen.

In den Elektreflexionsspektren können 12 verschiedene Übergänge im Energiebereich von 2,19 eV bis 2,6 eV identifiziert werden. Alle Übergänge werden dem Punkt Γ zugeordnet.

Die nach Bandstruktur-Rechnungen geringe Aufspaltung des Leitungsbandes in Γ durch Interlayer- und Spin-Bahn-Wechselwirkung wird in den Elektreflexionsspektren bestätigt. Sie liefern darüber hinaus auch die Spin-Bahn-Aufspaltung der obersten 3 Valenzbänder.

Die Messungen machen auch die aus der Anisotropie der Bindung resultierende Dominanz der Schichtsymmetrie in den Spektren deutlich, es zeigen sich aber auch Ausnahmen, vor allem nahe der Valenzbandkante, die bedingt werden durch eine stärkere Wechselwirkung der Schichten untereinander.

Dies führt zu einer unerwartet starken Dispersion der obersten Valenzbänder parallel der Stapelrichtung.

1. Einleitung

In der Gruppe der Arsenchalkogenide bilden die Halbleiter As_2Se_3 und As_2S_3 isomorphe, monokline Schichtengitter mit starken Bindungen in der Schicht aber schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten.

Bedingt von der Elektronenkonfiguration $4s^2p^3$ für Arsen und $4s^2p^4$ für Selen ist die chemische Bindung einfach. Im Kristallgitter des As_2Se_3 ist jedes As-Atom von 3 Se-Nachbarn und jedes Se-Atom von 2 As-Nachbarn umgeben, was zu einem zweidimensionalen kovalenten Netzwerk führt. Diese Nahordnung läßt erwarten, daß ähnlich wie in Se das oberste Valenzband von den "lone-pair"-p-Elektronen des Selen gebildet wird, die an der kovalenten Bindung nicht teilnehmen. So wurden auch in zahlreichen Arbeiten über die kristallinen und insbesondere über die amorphen Modifikationen experimentelle Ergebnisse unter diesem Aspekt diskutiert [3,4,5,12]. Wegen der einfacheren Darstellung und ihrer technischen Bedeutung wurden bisher vor allem die halbleitenden amorphen Modifikationen dieser Verbindungen untersucht. Als kristallines Material fanden sie bisher nur wenig Interesse.

Dies liegt nicht zuletzt in der Schwierigkeit begründet, Kristalle ausreichender Größe und Qualität zu ziehen. Die umfassendsten Ergebnisse über die Elektronen- und Phononen-Zustände in As_2Se_3 stammen von Zallen et al [1,2,5,11]. Weitergehende Erkenntnisse wurden erst möglich, als es gelang, Kristalle von ausreichender Größe und Qualität für optische Untersuchungen zu ziehen, die es auch gestatteten, die noch nicht bekannten Spektren parallel zur Stapelrichtung der Schichten ($\vec{E} \parallel \vec{b}$) zu untersuchen. Die bisherigen Ergebnisse von Reflexionsmessungen bestätigen die Verwandtschaft von As_2Se_3 mit Molekulkristallen, die schon von Zallen [1,2] hervorgehoben wurde. Die einzelne Schicht wird dabei als Molekül betrachtet. Anders als die starken Bindungen innerhalb der Schicht - Arsen und Selen Atome bilden spiralförmige Ketten, die durch Selen Atome verbunden sind - ist die Wechselwirkung

zwischen den Schichten gering. Die Kristalle sind sehr leicht spaltbar. Für die Elektronenbänder erwartet man daher eine sehr geringe Dispersion in Stapelrichtung. Es wird angenommen, daß ebenso wie die Phononenspektren auch die optischen Eigenschaften wesentlich durch die Symmetrie der einzelnen Schicht bestimmt werden. Besonders interessant ist dabei, daß die einzelne Schicht und der Kristall unterschiedliche Symmetrie-Elemente haben, was für die elektronischen Anregungen zu unterschiedlichen Auswahlregeln führt.

Die ϵ_2 -Spektren [1,5,6] bestätigen eine Dominanz der Schichtsymmetrie, zeigen aber auch, daß diese nicht für alle Bänder so überwiegt, daß die Wechselwirkung zwischen den Schichten nur als schwache Störung angenommen werden kann.

Bandstrukturrechnungen wurden bisher nur unzureichend versucht [4,19,20,21], da As_2Se_3 auf zwei Schichten verteilt, 20 Atome pro Einheitszelle besitzt. Molekülstrukturrechnungen von Chen [7] deuten jedoch schon an, daß im Gegensatz zu Selen die Existenz von Bändern aus "lone-pair"-Elektronen bei As_2Se_3 zweifelhaft ist.

Ebenfalls unklar blieb, ob As_2Se_3 ein direktes oder indirektes Gap besitzt. Zallen ordnet die bei 2 eV einsetzende Absorption einem direkten Gap zu, während andere Autoren [11,13-18] den ersten elektronischen Übergang als indirekt annehmen.

Detaillierte Aufschlüsse kann eine vollständige Bandstruktur von As_2Se_3 bringen, die durch experimentelle Ergebnisse bestätigt wird. Als ein Schritt in diese Richtung wurden in einer bereits abgeschlossenen Arbeit in Zusammenarbeit mit G. Weiser und S. Nagel, der die Bandstrukturrechnung durchführte, eine "tight-binding"-Bandstruktur mit Reflexionsmessungen für Polarisationen in den ausgezeichneten Richtungen des Kristallgitters verglichen [6].

Da aber Reflexionsmessungen und die daraus berechneten ϵ_2 -Spektren nur sehr ungenügend die optischen Übergänge aus den zahlreichen Elektronenbändern der großen Einheitszelle auflösen, können Details wie Übergangsenergien, Temperaturverschiebung, Phononenenergien bei indirekten Übergängen und Aufspaltungen

der Valenz- und Leitungsbänder durch Spin-Bahn- und Inter-layer-Wechselwirkung nur aus einer besser auflösenden Spektroskopie gewonnen werden. Mit Hilfe der Modulation von Absorption und Reflexion durch ein äußeres elektrisches Feld, können solche Feinstrukturen aufgelöst werden [30,31,32].

Während Elektroabsorption sich zum Nachweis der Übergänge an der Absorptionskante eignet, erlaubt die Elektroreflexion auch die Untersuchung höherer Interbandübergänge und kann damit sehr zum Verständnis der Bandstruktur beitragen [22-27, 30-33].

Aus diesen Überlegungen heraus wurde in vorliegender Arbeit die Untersuchung der Elektronenzustände in kristallinem As_2Se_3 mit Modulationsspektroskopie begonnen und ein Versuch zur Zuordnung der optischen Übergänge unternommen. Dabei interessiert neben der Größe der Energiegaps und ihrer Lage in der Brillouin-Zone auch, wie weit die einfachen Überlegungen aus der Anisotropie der chemischen Bindung zur Dispersion und zur Symmetrie der Bänder mit den experimentellen Ergebnissen verträglich sind.

2. Proben, Meßverfahren, Meßapparaturen

2.1. Proben

Die Messungen wurden an Einkristallen vorgenommen, die in unterschiedlicher Tracht aus der Dampfphase gezogen wurden. Gewünschte Kristallformen konnten durch entsprechende Zuchtbedingungen erhalten werden [8].

Zur Zucht wurde hochgereinigtes As_2Se_3 in amorpher Form in einem Kristallzuchtrohr eingeschmolzen und einem Temperaturgradienten von 400°C bis 295°C ausgesetzt. So konnte die Ausgangssubstanz an der heißen Stelle verdampfen und bei der "richtigen" niedrigeren Temperatur kristallisieren.

Zugabe von Jod als Transportmittel begünstigte das Wachstum relativ dicker Kristalle. Diese Kristalle besaßen bei Dicken um 0,5 mm ausreichend gute Kantenflächen, um sie in Elektroreflexionsmessungen auch parallel zur Stapelrichtung anzuregen. Kristalle von mehr als ausreichender Größe in Schichtebene ($\vec{ac}$ -Ebene) und sehr guten optischen Oberflächen konnten gezogen werden, wenn die Kristallzucht in einer Argon-Atmosphäre von etwa 20 Torr durchgeführt wurde, wobei Argon als Transportgas das Wachstum beschleunigte.

Die Kristalle waren in vielen Fällen hohl, aber dafür von guter mechanischer Stabilität, so daß sie zur Messung einseitig starr auf eine Glasunterlage aufgeklebt werden konnten. Dies war notwendig, da eine ganzflächige Verklebung der Kristalle mit der Unterlage zu Spannungen im Kristall beim Abkühlen führen konnte. Bei dünnen Kristallen geringer mechanischer Stabilität traten Schwierigkeiten in der Form auf, daß sie bei halbseitiger Befestigung beim Anlegen des Wechselfeldes zu schwingen begannen und damit durch Modulation des reflektierten Lichtes mit der "richtigen" Frequenz ein intensitätsabhängiges Untergrund-Signal erzeugten, das die Größe des Meßsignals weit übertraf.

Dünne Kristalle ($d < 20 \mu\text{m}$) für Elektroabsorptionsmessungen entstanden in geringer Zahl bei jeder Zucht, konnten aber bevorzugt gewonnen werden, wenn der Ausgangssubstanz wenig oder kein Jod beigegeben wurde. Vergleichsmessungen an Kristallen mit und ohne Jodzugabe zeigten keinerlei Unterschiede, so daß sich die Jodzugabe als unbedenklich für die auszuführenden Messungen erwies. Es wird angenommen, daß Jod bei der Kondensation nicht in die Kristalle eingebaut wurde.

2.2. Meßverfahren

Wegen des durchweg hohen elektrischen Widerstandes der Kristalle ($R > 10^{10} \Omega$ bei 295 K), konnte zur Messung der Elektro-Absorption und Elektro-Reflexion eine transversale Elektrodenanordnung gewählt werden. Diese Elektrodenanordnung bietet gegenüber anderen Anordnungen einige Vorteile [24]. So kann bei direkt auf den Kristall aufgedampften nahezu ohmschen Kontakten und einem Gap von $d = 0,5 \text{ mm}$ bis $0,8 \text{ mm}$ in der Mitte des Gaps ein homogenes Feld der Größe $|\vec{E}|_{\text{eff}} = \frac{U}{d}$ angenommen werden [2,8], ohne daß es durch Raumladungsbarrieren in kaum bestimmbarer Größe verfälscht wird.

Da die Kristalle ausreichend groß waren, konnte das Feld in jede der drei Kristallrichtungen $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ gelegt werden. Die Kristallachsen waren aus der Tracht erkennbar. Hierbei war es aber erforderlich, daß bei Feldrichtungsänderungen jeweils neue Kristalle mit Kontakten versehen wurden. Wegen der guten Qualität der Einkristalle hatte das aber nur geringen Einfluß auf die Spektren.

Als Kontaktmaterial wurde Gold verwendet, da es nicht wie Silber in den Kristall diffundierte und dadurch den Probenwiderstand wesentlich verringerte. Die Goldkontakte wurden durch entsprechende Masken auf die jeweilige Kristalloberfläche aufgedampft.

Abb. 1 zeigt die Anordnung der Kontakte und die Befestigung der Kristalle auf den Unterlagen, in a) für ein Feld parallel der Kristallrichtungen $\vec{a}$ und $\vec{c}$, die die Schichtebenen aufspannen ($\vec{FII}\vec{a}$, $\vec{FII}\vec{c}$) und in b) parallel und senkrecht der monoklinen Achse ($\vec{FII}\vec{b}$, $\vec{F}\vec{I}\vec{b}$), der Stapelrichtung $\vec{b}$.

Als Zuleitungen wurden dünne Golddrähte ($d = 200 \mu\text{m}$) mit Leitsilber auf den aufgedampften Goldkontakten befestigt.

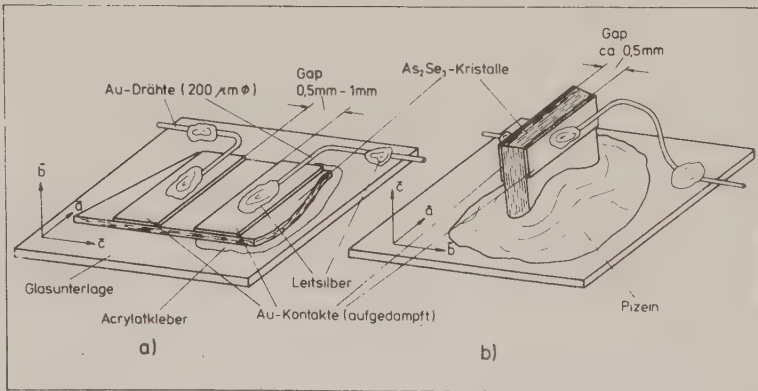


Abb. 1: Transversale Elektrodenanordnungen für Elektroabsorptions- und Elektreflexionsmessungen.

- In a) ist die Kontakthanordnung und Kristallbefestigung für $\vec{EII}\vec{c}$ mit $\vec{FII}\vec{a}$ und $\vec{FII}\vec{c}$ für Elektroabsorptions- und Elektreflexionsmessungen gezeigt.
- In b) ist die Kontakthanordnung und Kristallbefestigung für $\vec{EII}\vec{b}$ mit $\vec{FII}\vec{b}$ dargestellt. Für $\vec{F}\vec{I}\vec{b}$ wurden die Kontakte auf die Kantenfläche gedampft.

Die starre Verbindung der Kristalle mit ihrer Unterlage, meist aus Glas, wurde entsprechend der Kristallbeschaffenheit und -art mit unterschiedlichen Verbindungsmaterialien vorgenommen. So wurden die Kristalle mit Kontakten auf den $\vec{ac}$ -Flächen einseitig mit Leitsilber, Acrylatkleber oder aber auch mit Indium befestigt, wobei sich Indium als zuverlässigste Verbindung erwies, aber nur sehr schwer auszuführen war. Kristalle mit Kontakten auf Flächen, die die Stapelrichtung enthielten (Abb. 1b), wurden aufrechtstehend in Pizein befestigt, das sich bei tiefen Temperaturen gut verfestigte.

2.3. Meßapparaturen

Abb. 2 zeigt ein Blockdiagramm des Versuchsaufbaues wie er bei der Elektroabsorption und Elektroreflexion verwendet wurde.

Als Lichtquelle wurde eine 100 Watt Halogenlampe, gefolgt von einem Prismendoppelmonochromator (Zeiss MM 12) verwendet. Die Dispersion des Monochromators betrug bei 2 eV etwa 12 nm/mm Spaltbreite. Bei den Messungen mußten Spaltbreiten im Bereich von 0,1 mm benutzt werden, um ein Auflösungsvermögen zwischen 2 meV und 7 meV zu erreichen.

Das spektral zerlegte Licht wurde dann direkt hinter dem Monochromator mit einem Folienpolarisator (für $350 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$) linear polarisiert und gelangte über einen starren und einen von außen verstellbaren Hohlspiegel auf die Probe, so daß der Spalt etwa 1 : 1 auf der Probe abgebildet wurde. In Reflexion konnte gemessen werden, indem das von der Probe reflektierte Licht über den Hohlspiegel 3 und 4 auf einen Photomultiplier (Valvo XP 1002) fokussiert wurde. Die Messung der Absorption geschah über den Hohlspiegel 5, Linse 6 und Planspiegel 7 mit der gleichen Multiplianordnung.

Das elektrische Feld in der Probe wurde mit einer sinusförmigen Wechselspannung erzeugt, die ein Hochspannungsgenerator lieferte, der von einem Frequenzgenerator angesteuert wurde.

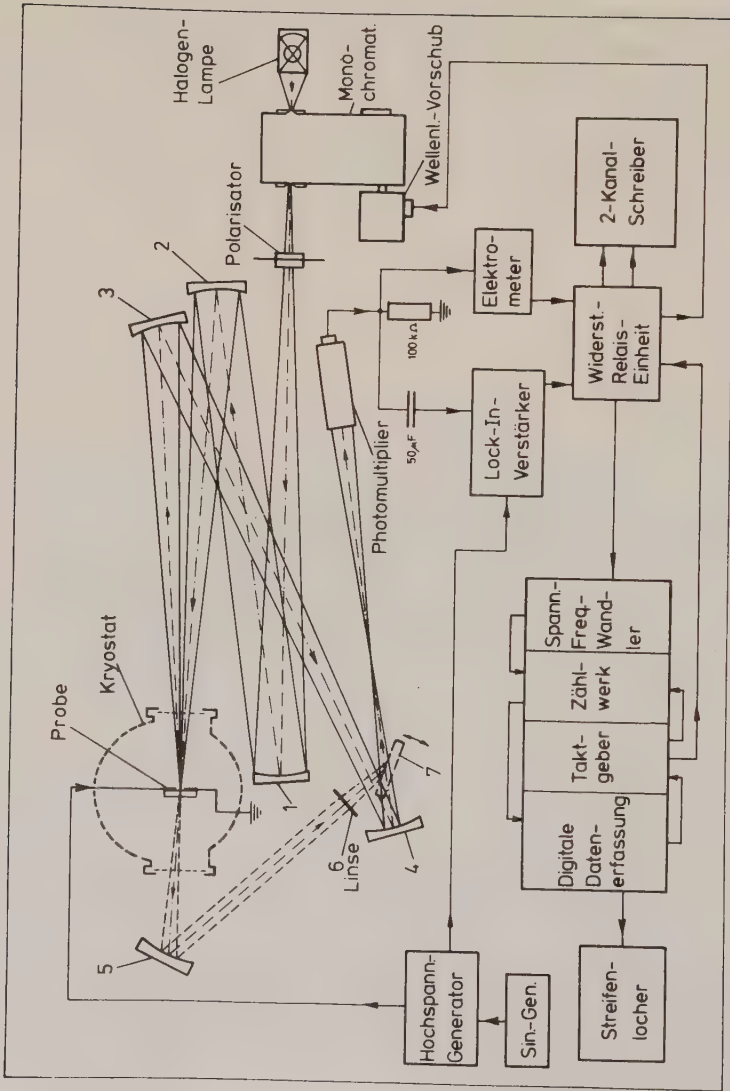


Abb. 2: Blockdiagramm des Versuchsaufbaues zur Elektroabsorptions- und Elektro-reflexionsmessung. Nr. 1 bis 5 Hohlspiegel, Nr. 7 Planspiegel.

In den meisten Fällen wurde eine Hochspannungsfrequenz von $f = 1$ kHz benutzt. Für Tieftemperaturmessungen und Temperaturabhängigkeitsmessungen wurde die Probe in einem Vakuumkryostat mit Helium im Durchfluß gekühlt. Hochspannungsüberschläge an den Probenkontakten begrenzten bei einem Kontaktabstand von 0,8 mm die Effektivspannung auf etwa 2 kV. Um Messungen auch bei höheren Spannungen durchzuführen, mußten die Proben zur Verhinderung von Hochspannungsüberschlägen in einem Badkryostaten in flüssigen Stickstoff getaucht werden. Messungen im Helium-Bad bei hohen Feldern konnten wegen der in flüssigem Helium auch unterhalb des λ -Punktes auftretenden Hochspannungsentladungen nicht durchgeführt werden. In flüssigem Stickstoff waren Spannungen bis zu 5 kV an 0,5 mm breiten Gaps möglich, wobei allerdings die Hochspannungsfrequenz wegen der notwendigen längeren Kabelzuführungen auf $f = 0,8$ kHz bis 0,9 kHz gesenkt werden mußte, was die Meßergebnisse aber in keiner Weise beeinflusste.

Die vom Multiplier umgesetzte Intensität des vom elektrischen Feld schwach modulierten Lichtes, wurde als entsprechendes Spannungssignal an einem 100 k Ω Widerstand gemessen. Während der Gleichspannungsanteil mit einem Keithley-Elektrometer registriert wurde, konnte der modulierte Wechselspannungsanteil bei der entsprechenden Frequenz mit einem phasenempfindlichen Lock-In-Verstärker, der sein Referenzsignal vom Hochspannungsgenerator erhielt, gemessen werden. Die Zeigerausschläge der beiden Meßgeräte wurden zur Kontrolle mit einem 2-Kanal-Schreiber aufgezeichnet und über einen Schalter an einen Meßstand gegeben. Der Meßstand steuerte diesen Schalter und den Schrittmotor des Monochromators, der die Wellenlänge um fest vorgewählte Schrittweiten veränderte.

Die Meßwerte von ΔR - und R-Signal wurden von einem Spannungsfrequenz-Wandler umgesetzt, über einen Quarzzeitgeber mit einem Frequenzzähler gezählt und über ein Lochstreifensteuergerät und einen Streifenlocher auf Lochstreifen gegeben.

Die vom Quarzzeitgeber gesteuerte Zähldauer war veränderbar und ermöglichte somit eine Integration des Meßsignals. Mit Meßzeiten bis 20 s konnten gute Mittelungen erreicht werden, so daß schon sehr kleine Änderungen der Lichtintensität bis herab zu $5 \cdot 10^{-6}$ aufgelöst werden konnten.

Die Auswertung der Meßergebnisse wurde mit einem Tischrechner (HP 9810A) vorgenommen, der die Meßergebnisse über einen Lochstreifenleser erhielt und die Diagramme sofort zeichnete. Die Kramers-Kronig-Transformierten der $\frac{\Delta R}{R}(\hbar\omega)$ -Daten wurden mit einer CAE-Rechenanlage berechnet.

3. Experimentelle Ergebnisse

Da das As_2Se_3 -Kristallgitter Inversionssymmetrie besitzt, war bei der ebenfalls symmetrischen Anordnung der Kontakte zu erwarten, daß sowohl positive als auch negative Halbwelle des angelegten elektrischen Feldes die gleiche Änderung der optischen Eigenschaften bewirken und somit ein Signal bei doppelter Frequenz des angelegten Feldes liefern.

Signale in der Grundfrequenz können nur auftreten, wenn die Symmetrie der Anordnung gestört ist, etwa durch die Kontakte oder durch unterschiedliche Kurvenform der positiven und negativen Halbwelle des elektrischen Feldes. Bei den vorliegenden Messungen wurde weder in Elektroabsorption noch in Elektreflexion in der Grundfrequenz ein Signal gefunden. Alle Messungen wurden somit in der ersten Oberwelle durchgeführt.

Eine Anmerkung ist noch erforderlich zu den Kristallachsen von As_2Se_3 . Als monoklines Schichtengitter hat As_2Se_3 nur eine ausgezeichnete Achse, die Stapelrichtung $\vec{b}$. Die beiden Achsen $\vec{a}$ und $\vec{c}$, die die Schichtebene aufspannen, schließen bei monoklinen Systemen einen Winkel ein, der von 90° abweicht. Im absorbierenden Bereich führt das stets zu einer Depolarisation von linear polarisiertem Licht, so daß es dann nicht sehr sinnvoll ist, Spektren mit Polarisierungen $\vec{E} \parallel \vec{a}$ und $\vec{E} \parallel \vec{c}$ zu untersuchen [29].

Bei As_2Se_3 ergibt sich aber eine besondere Lage, da der Winkel β mit $90,5^\circ \pm 0,5$ [9] nur wenig von 90° abweicht. Das Gitter ist also nahezu orthorhombisch. Damit werden die Achsen a und c ebenfalls zu ausgezeichneten Richtungen wie die Stapelrichtung $\vec{b}$. Messungen des Reflexionsspektrums zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigten keine Depolarisation.

3.1. Elektroabsorption

3.1.1. Elektroabsorption bei $T = 7\text{ K}$

Abb. 3 zeigt die an dünnen Kristallen ($d \approx 15\text{ }\mu\text{m}$) aufgenommenen Spektren für Licht der Polarisisation $\vec{E}||\vec{a}$ und $\vec{E}||\vec{c}$ (senkrecht zur Stapelrichtung). Im oberen Teil der Abbildung lag das Feld parallel $\vec{c}$. Im unteren Teil sind die Spektren für die Feldrichtung $\vec{F}||\vec{a}$ dargestellt. Die Spektren wurden bei einer Feldstärke von $|\vec{F}|_{\text{eff}} = 22,5\text{ kV/cm}$ aufgenommen.

Es zeigt sich in allen Spektren eine große Anzahl von Strukturen, die bei 2 eV beginnen und begrenzt durch die wachsende Absorption bis etwa 2,15 eV gemessen werden konnten. Diese Strukturen müssen mehreren elektronischen Übergängen an der Bandkante zugeordnet werden, da die energetischen Abstände der stärkeren Peaks größer sind als bekannte Phononenenergien [2]. Lediglich die Feinstruktur der einzelnen Peaks kann im Falle von indirekten Übergängen von Phononen bewirkt werden.

3.1.1.1. Polarisationsabhängigkeit

Abb. 3 a) zeigt, daß die erste Struktur a_1 bei 2,0 eV mit nahezu gleicher Intensität und bei gleicher Energie bei beiden Polarisationen $\vec{E}||\vec{c}$ und $\vec{E}||\vec{a}$ auftritt, wohingegen Peak b in $\vec{E}||\vec{a}$ sehr viel stärker ist als in $\vec{E}||\vec{c}$, aber bei gleicher Energie zu finden ist. Auch der Peak a_2 wächst in $\vec{E}||\vec{a}$ sehr viel stärker heraus als in $\vec{E}||\vec{c}$, wo er nur als schwache Struktur auftritt. Der folgende negative Peak c ist wieder für $\vec{E}||\vec{a}$ deutlicher zu sehen, zeigt aber keine Energieverschiebung gegenüber der Struktur in $\vec{E}||\vec{c}$.

Bei der Doppelstruktur d,e bei 2,06 eV, die am deutlichsten in $\vec{E}||\vec{c}$ und $\vec{F}||\vec{c}$ (Abb. 3b) auftritt, ist vor allem Peak e stark polarisationsabhängig. Struktur d,e besitzt große

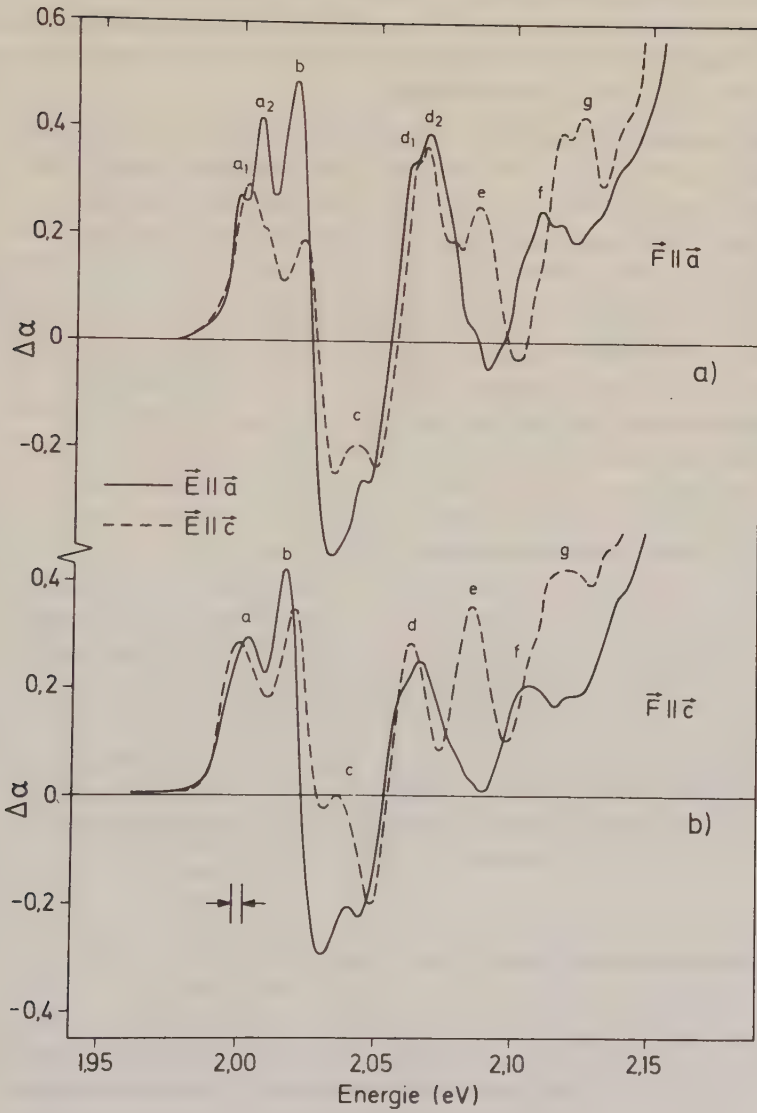


Abb.3: Elektroabsorptionsspektren von "dünnen" Kristallen für die beiden Polarisationen und Feldrichtungen in Schichtebene bei $T = 7$ K mit $F_{\text{eff}} = 22,5$ kV/cm. Das energetische Auflösungsvermögen ist in der Abbildung angedeutet.

Ähnlichkeiten zur ersten Doppelstruktur a,b, da auch d in d_1 , d_2 aufgespalten ist wie a in a_1 , a_2 . Man kann vermuten, daß diese Strukturen einem Übergang zugeordnet sind, der durch schwache Wechselwirkung aufgespalten ist.

Die letzte Struktur f,g ab 2,1 eV ist in allen Spektren wegen der bei diesen Energien sehr starken Absorption der Kristalle schon sehr breit, läßt aber erkennen, daß sie für $\vec{EII}\vec{c}$ stärker ist als für $\vec{EII}\vec{a}$, wobei aber die Auflösung einzelner Peaks schon sehr schwierig wird.

Für die Polarisierung in Stapelrichtung $\vec{EII}\vec{b}$ konnten keine Elektroabsorptionsspektren aufgenommen werden, da die Kristalle mit ausreichend großen Kantenflächen in Richtung der Schichtebene über 1 mm lang waren (Abb. 1b) und die Absorption deshalb zu groß war.

3.1.1.2. Feldrichtungsabhängigkeit

Ein Vergleich von Abb 3a) und 3b) zeigt, daß die Orientierung des elektrischen Feldes $\vec{FII}\vec{c}$ oder $\vec{FII}\vec{a}$ wenig Einfluß auf die Spektren hat. Ähnliche Unterschiede treten auch bei gleicher Konfiguration zwischen verschiedenen Kristallen auf. Deutlich wird aber, daß in $\vec{EII}\vec{c}$ die Peaks b und e der Peakgruppe a,b bzw. d,e in ähnlichem Maße bei Änderung der Feldrichtung von $\vec{FII}\vec{a}$ nach $\vec{FII}\vec{c}$ herauswachsen. Die Auflösung der Doppelstruktur a_1 , a_2 und d_1 , d_2 wird dagegen für $\vec{FII}\vec{a}$ besser.

3.1.2. Temperaturabhängigkeit der Elektroabsorption

Ausgehend von der Vermutung, daß das Elektroabsorptionsspektrum bei 2 eV indirekten Übergängen zuzuordnen ist, wurde die Temperaturabhängigkeit der Spektren untersucht.

Bei tiefen Temperaturen sind indirekte Übergänge nur durch Erzeugung von Phononen möglich. Erst bei höherer Temperatur können auch Übergänge unter Vernichtung von Phononen stattfinden, da dann deren Population genügend hoch ist.

Diese Übergänge liegen auf den niederenergetischen Seite des Spektrums und können daher nur an "dicken" Kristallen gefunden werden [30,34].

3.1.2.1. Temperaturabhängigkeit der Spektren von "dünnen" Kristallen

In Abb. 4a) und b) sind die Elektroabsorptionsspektren für die Feldrichtung $\vec{F}||\vec{a}$ und die Polarisationen in Schichtebene $\vec{E}||\vec{a}$ und $\vec{E}||\vec{c}$ für verschiedene Temperaturen dargestellt. Diese Spektren wurden an den gleichen Kristallen gemessen wie die Spektren in Abb. 3.

Die Darstellung zeigt, daß ab $T = 60$ K eine deutliche Dämpfung der Peaks auftritt, die Feinstruktur geht verloren und die Peaks werden breiter. Die Absorption nimmt mit der Temperatur stark zu, so daß die Übergänge bei höherer Energie an dieser Probe nicht mehr nachgewiesen werden können. Unterhalb $T = 40$ K werden die Strukturen nicht mehr wesentlich schärfer, was mehrere Ursachen haben kann.

Eine Grenze setzt das Auflösungsvermögen des Monochromators, das nicht mehr ausreichte weitere Strukturen aufzulösen. Es ist aber auch möglich, daß die an den Übergängen beteiligte Zahl der Phononen so groß ist, daß sich durch gegenseitige Überlagerung nur breite Peaks bilden. Bei der großen Einheitszelle von As_2Se_3 mit 20 Atomen, ergeben sich 57 optische und 3 akustische Phononen-Zweige.

Oberhalb $T = 40$ K setzt auch die Temperaturverschiebung der einzelnen Peaks ein. Dies zeigt sich deutlich in Abb. 5, wo die energetische Lage der Peaks gegen die Temperatur aufgetragen wurde. Diese Temperaturverschiebung ist wahrscheinlich der Elektron-Phonon-Kopplung zuzuschreiben, die auch die Verbreiterung des Elektroabsorptionsspektrums verursacht. Es ist daher gut möglich, daß die Breite der Strukturen durch die große Zahl nahe beieinander liegender Phononen-zweige bestimmt wird. Beantwortet werden kann diese Frage jedoch erst mit einem Monochromator höherer Auflösung.

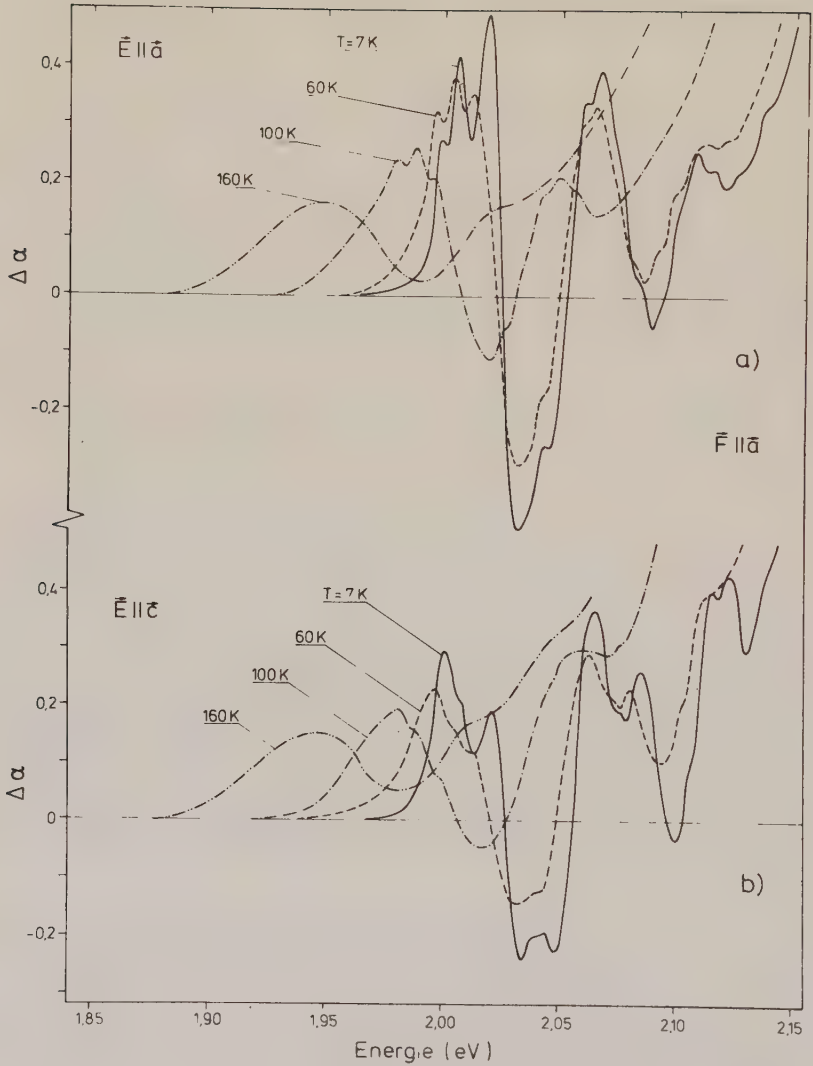


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Elektroabsorptionsspektren für $\vec{E} \parallel \vec{a}$ und $\vec{E} \parallel \vec{c}$ mit $\vec{F} \parallel \vec{a}$ und $F_{\text{eff}} = 22,5 \text{ kV/cm}$

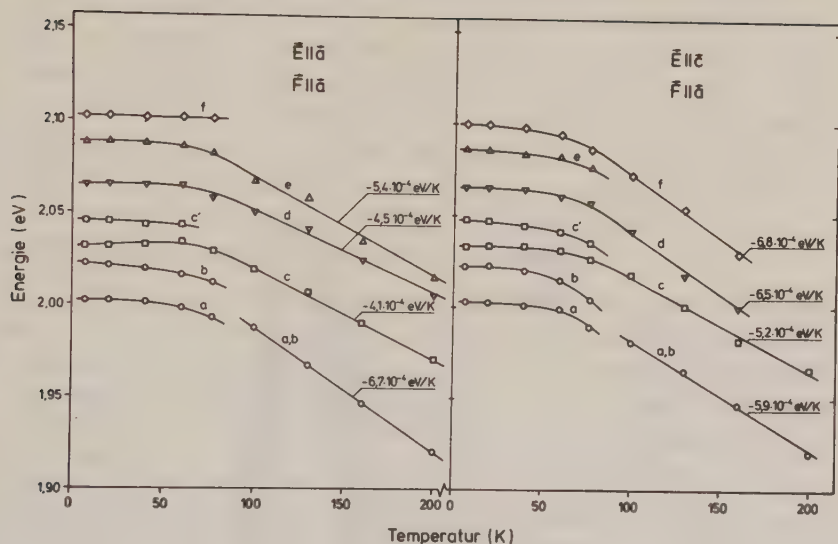


Abb. 5: Temperaturverschiebung der energetischen Lage der Elektroabsorptionspeaks a bis f. Die Steigungen in den linearen Bereichen sind an den jeweiligen Kurven angegeben.

Eng beieinander liegende Peaks konnten nicht weit über $T = 50 \text{ K}$ hinaus verfolgt werden, da sie bei höheren Temperaturen in der breiter werdenden Überstruktur verschwanden. Soweit die Peaks einzeln aufgelöst werden konnten, zeigten sie alle ähnliche Temperaturverschiebungen, wobei Peak a, b oberhalb $T = 100 \text{ K}$ eine lineare Rot-Verschiebung von $-6,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ bei $\vec{E}II\vec{a}$ und $-5,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ bei $\vec{E}II\vec{c}$ für das kleinste Energie-Gap liefert.

3.1.2.2. Temperaturabhängigkeit der Elektroabsorption von "dicken" Kristallen

In Abb. 6 ist das Elektroabsorptionsspektrum für $\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{F} \parallel \vec{a}$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen, normiert in Lage und Höhe auf Peak a.

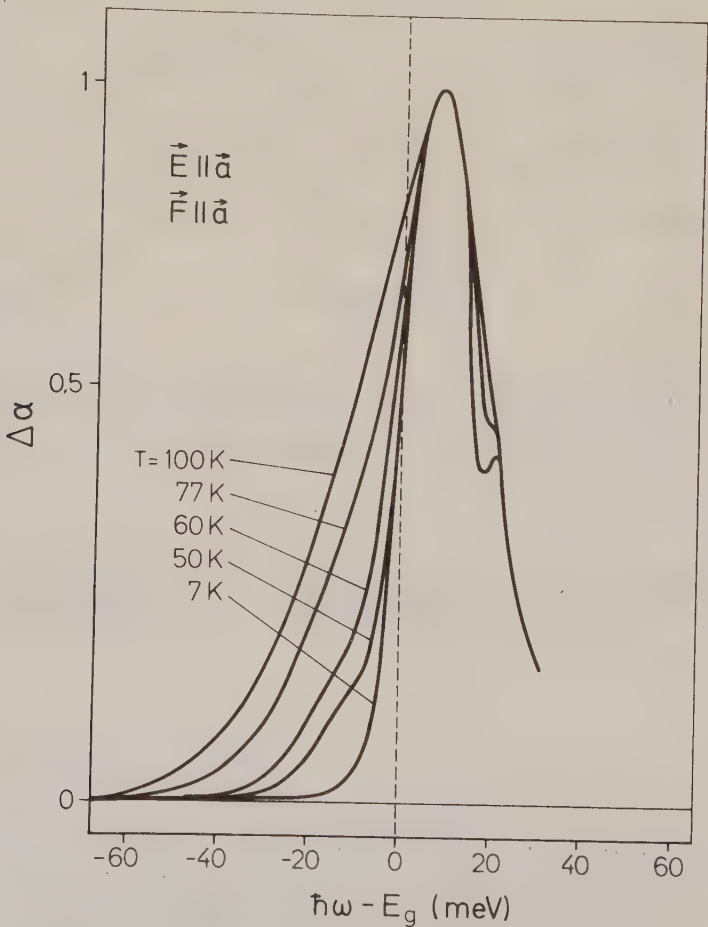


Abb.6: Auf Peak a normierte Elektroabsorptionsspektren eines "dicken" Kristalls bei verschiedenen Temperaturen. $F_{\text{eff}} = 22,5 \text{ kV/cm}$

Mit steigender Temperatur zeigt sich in Abb. 6 an der niederenergetischen Seite des Hauptpeaks a ein deutliches Anwachsen des Elektroabsorptionssignals, das bei $T = 50$ K eine Schulter bildet. Leider wird mit weiter steigender Temperatur das Signal so stark verbreitert, daß sich die Schulter nicht zu einem Peak auswachsen kann. Dies wurde zum einen durch die bei höheren Temperaturen stärker werdende Dämpfung bedingt, zum anderen aber auch durch die Tatsache bewirkt, daß hier indirekte Übergänge durch eine größere Anzahl von absorbierten Phononen mit nahezu gleichen Energien ermöglicht werden. Die Vielzahl der Phononenzweige in As_2Se_3 ist wohl auch die Ursache dafür, daß das Elektroabsorptionsspektrum sehr viel unübersichtlicher ist als das von Selen [34,36].

Die starke asymmetrische Verbreiterung des Elektroabsorptionspeaks mit der Temperatur und insbesondere die Bildung einer Schulter bei $T = 50$ K deuten auf das Herauswachsen weiterer Übergänge auf der niederenergetischen Seite, die als indirekte Übergänge unter Vernichtung von Phononen interpretiert werden.

Die Lage des indirekten Gaps läßt sich ermitteln, wenn man die Energien der an dem Übergang beteiligten Phononen kennt.

Mit der Annahme, daß die Schulter bei $T = 50$ K der Vernichtung, und der normierte Hauptpeak der Erzeugung der gleichen niederenergetischen Phononen zugeordnet werden kann, ergibt sich für das indirekte Gap bei $T = 7$ K ein Wert von 1,992 eV für $\vec{E}||\vec{a}$ und $\vec{E}||\vec{c}$.

3.1.3. Feldstärkenabhängigkeit

Um sicher zu stellen, daß die verwendeten elektrischen Feldstärken noch als schwache Störung des Kristallpotentials angesehen werden können und die gemessenen Spektren auch in diesem Sinne interpretiert werden können, wurde noch die Feldstärkenabhängigkeit der Elektroabsorption untersucht.

Solange das Feld eine schwache Störung ist, sollte es keinen Einfluß auf die Breite der beobachteten Strukturen haben [31].

In Abb. 7 sind die Elektroabsorptionsspektren bei $\vec{E} \parallel \vec{a}$ und $\vec{F} \parallel \vec{a}$ für verschiedene Feldstärken bei $T = 77$ K dargestellt. Wegen des elektrischen Durchschlags im Helium-Bad konnten gleich hohe Felder nicht bei Temperaturen unter $T = 77$ K angelegt werden, so daß es nicht möglich war, die Feldstärkenabhängigkeit der Feinstruktur zu untersuchen.

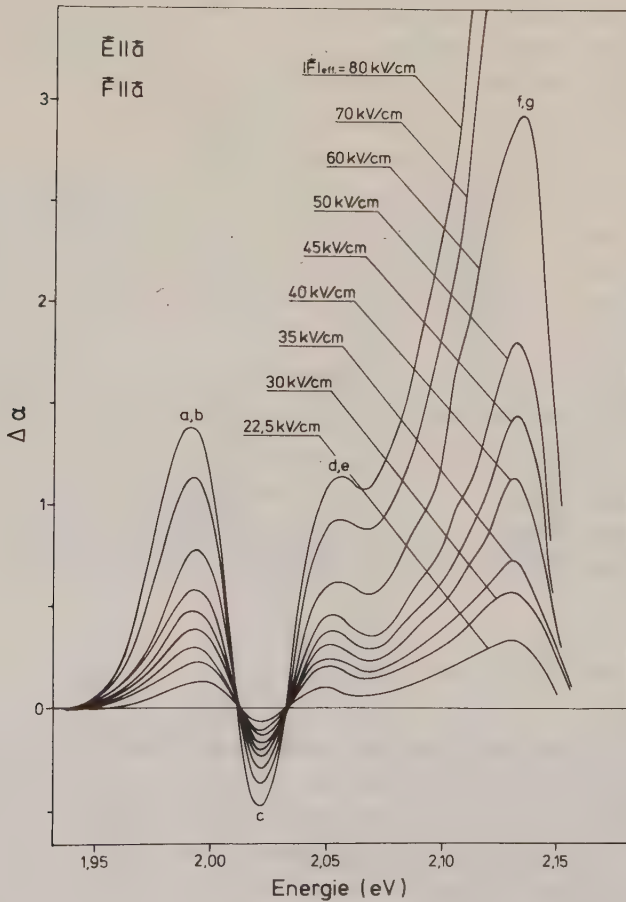


Abb.7: Elektroabsorptionsspektren bei verschiedenen Feldstärken bei $T = 77$ K

Die dargestellten Spektren zeigen keine feldstärkenbedingte energetische Verschiebung. Selbst Felder bis $|\vec{F}|_{\text{eff}} = 90 \text{ kV/cm}$ bewirken noch keine zusätzliche Verbreiterung der Strukturen. Zumindest bei $T = 77 \text{ K}$ ist also die Störung der Elektronenzustände durch ein äußeres Feld von 90 kV/cm noch klein gegen die Wechselwirkung mit den Phononen. Da bei tiefen Temperaturen mit sehr viel kleineren Feldern gearbeitet wurde, gilt das vermutlich auch noch in diesem Bereich.

Die Abhängigkeit der Peakhöhen von den angelegten elektrischen Feldern ist in Abb. 8 in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt.

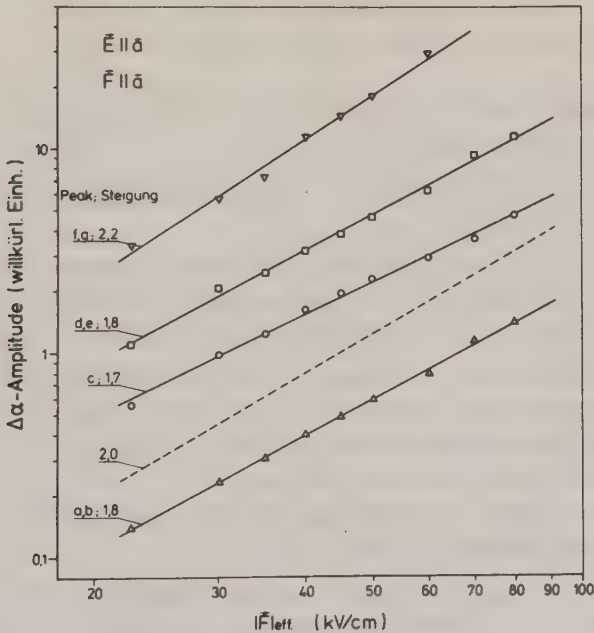


Abb. 8: Feldstärkenabhängigkeit der Elektroabsorptionspeak-Amplituden in doppelt logarithmischer Darstellung. Einzelne Peaks sind um einen Faktor 10 in der Amplitude verschoben eingezeichnet, $T = 77 \text{ K}$

Die am besten meßbaren Peaks a,b und d,e zeigen eine fast quadratische Feldstärkenabhängigkeit ($F^{1,8}$), wie es für den Fall schwacher Felder charakteristisch ist [31]. Peak c zeigt ein etwas schwächeres Anwachsen mit dem Feld. Lediglich die Struktur f,g bei hoher Energie zeigt ein überquadratisches Verhalten. Hier war jedoch die Meßgenauigkeit wegen der hohen Absorption geringer. So kann wohl im Rahmen der Meßgenauigkeit eine quadratische Feldabhängigkeit der beobachteten Peaks angenommen werden.

3.1.4. Zusammenfassung der Elektroabsorptionsergebnisse

Die einzelnen Meßergebnisse erlauben folgende Schlüsse:

1. Die beobachteten Elektroabsorptionsstrukturen gehören zu einem indirekten Übergang.
2. Dieser indirekte Übergang ist durch schwache Wechselwirkung aufgespalten.
Ob eine Aufspaltung des Leitungs- oder Valenzbandes vorliegt, kann nur mit weiteren Experimenten und in einer Diskussion der Bandstruktur geklärt werden.
3. Die Feinstruktur der Spektren ist Phononen zuzuordnen.
Wegen ihrer großen Anzahl ist es möglich, daß auch bei besserem Auflösungsvermögen des Monochromators keine einzelnen Phononen aufzulösen sind.
Die Feinstruktur der Spektren wäre dann mit der Zustandsdichte der Phononen zu korrelieren.
4. Alle Peaks zeigen eine ähnliche Temperaturverschiebung:
Oberhalb $T = 40$ K setzt eine deutliche Rotverschiebung ein, die über $T = 100$ K linear wird, mit einem Koeffizienten zwischen $-4,1$ und $-6,8 \cdot 10^{-4}$ eV/K.
5. Die Feldstärkenabhängigkeit fast aller Peaks ist nahezu quadratisch.

3.2. Elektroreflexion

Wie schon aus den Ergebnissen der Elektroabsorption zu erwarten war, konnte auch in Elektroreflexion kein Signal in der Grundfrequenz gefunden werden.

Eine mögliche Bandverbiegung an der Oberfläche der Kristalle, die bei Reflexion eine Rolle spielen kann, ist also nicht so stark, daß die Symmetrie der Anordnung gestört wird.

Alle folgenden Messungen der Elektroreflexion wurden daher ebenfalls bei der doppelten Frequenz des angelegten Feldes durchgeführt.

3.2.1. Einfluß der Polarisisation des Lichtes

Im Gegensatz zur Elektroabsorption wurde schon aus Reflexionsmessungen deutlich, daß in der Elektroreflexion mit einer stärkeren Polarisationsabhängigkeit zu rechnen war. Da das Reflexionsspektrum in $\vec{E} \parallel \vec{a}$, im Gegensatz zu $\vec{E} \parallel \vec{c}$, fast keine Struktur aufweist, war es interessant zu sehen, ob dies auch für die besser auflösende Elektroreflexion gilt. Für $\vec{E} \parallel \vec{b}$ war wegen der schwachen Wechselwirkung der Schichten untereinander und der daraus gefolgerten geringen Dispersion der Bänder nur ein schwaches Elektroreflexionssignal zu erwarten. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich für diese Polarisisation aus der Streuung durch die streifige Struktur aller Flächen, die die Stapelrichtung enthielten. So gelang es für $\vec{E} \parallel \vec{b}$ lediglich Elektroreflexionsspektren bei $T = 12$ K mit $|\vec{F}|_{\text{eff}} = 33$ kV/cm aufzunehmen.

Abb. 9 zeigt eine vergleichende Darstellung von Reflexionsvermögen und Elektroreflexion für die beiden Polarisationen $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \parallel \vec{b}$, wobei das elektrische Feld jeweils in Polarisationsrichtung lag, mit einer Feldstärke von $|\vec{F}|_{\text{eff}}|\vec{c}| = 22,5$ kV/cm und $|\vec{F}|_{\text{eff}}|\vec{b}| = 33$ kV/cm. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur $T = 12$ K aufgenommen.

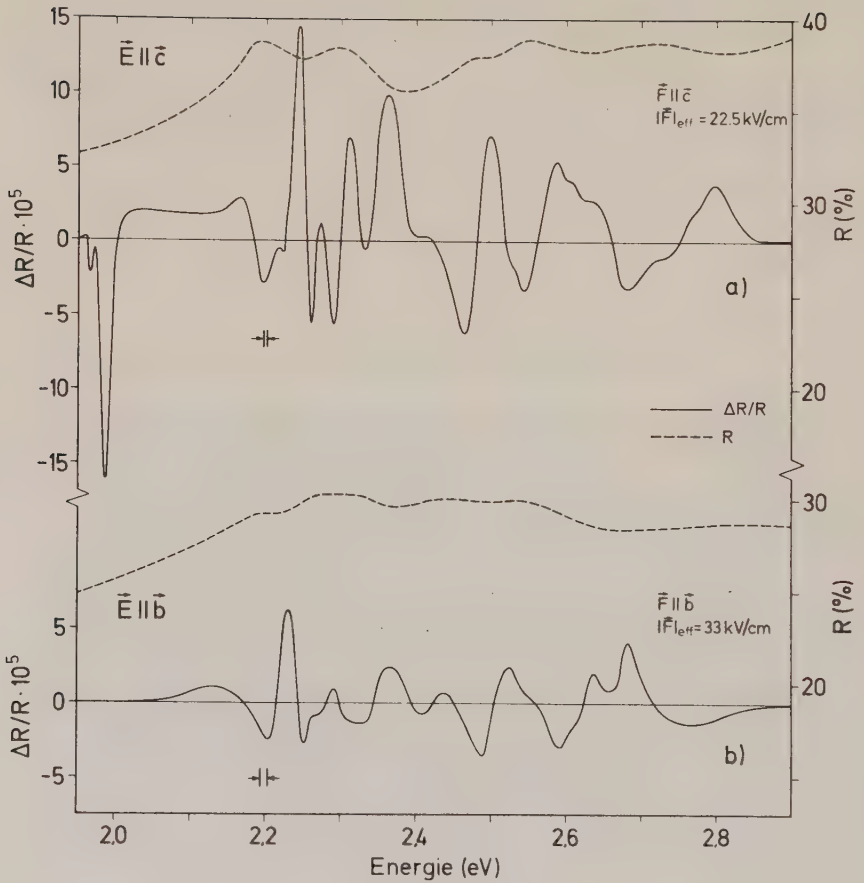


Abb. 9 : Reflexion und Elektroreflexion im Bereich 1,9 eV bis 2,9 eV für die Polarisierungen a) in Schichtebene und b) senkrecht zur Schichtebene mit $F \parallel$ = 22,5 kV/cm bei $T = 12 \text{ K}$. Das energetische Auflösungsvermögen ist in der Abb. angedeutet.

Es wird deutlich, daß die breiten Reflexionsstrukturen in Elektroreflexion weiter aufgelöst werden können. So zeigt sich zwischen 2,2 eV und 2,5 eV unter den breiten Reflexionsmaxima sowohl für $\vec{EII\vec{c}}$ als auch für $\vec{EII\vec{b}}$ eine große Anzahl von scharfen Peaks, die durch eine entsprechende Anzahl von optischen Übergängen in diesem Bereich bedingt sind. Die Breite des Peaks war hier durch das optische Auflösungsvermögen der Apparatur begrenzt. Oberhalb 2,5 eV werden für beide Polarisierungen mit der glatteren Reflexionskurve auch die Elektro-Reflexionsstrukturen breiter.

Wie schon aus der anisotropen Bindung erwartet, zeigt sich für $\vec{EII\vec{b}}$, $\vec{FII\vec{b}}$ ein kleineres Signal als für $\vec{EII\vec{c}}$, $\vec{FII\vec{c}}$. Die geringe Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kristallschichten, die von Zallen [1,2] nur als schwache Störung des Schichtpotentials angenommen wird, ließ eher ein noch kleineres Signal bei $\vec{FII\vec{b}}$ erwarten. Die wegen der geringen Wechselwirkung in dieser Richtung erwarteten flachen Bänder und großen effektiven Massen $\mu_{\parallel\vec{b}}$, machen die für das Elektroreflexionssignal charakteristische Energie

$$h\Omega = \left[\frac{e^2 \cdot F^2 \cdot h^2}{2 \mu_{\parallel\vec{b}}(k)} \right]^{1/3} \text{ sehr klein. Hiermit konkurriert das}$$

äußere Feld gegen andere Störungen der Translationssymmetrie. Die für $\vec{FII\vec{b}}$ auftretenden Signale deuten aber an, daß in dieser Richtung noch mit einer beachtlichen Dispersion der Bänder zu rechnen ist. Sie sind daher keineswegs so zweidimensional wie man von der chemischen Bindung her erwartet hat. Weiter zeigt sich, daß sich die Energien der Peaks in $\vec{EII\vec{b}}$ von denen in $\vec{EII\vec{c}}$ unterscheiden, so daß auch unterschiedliche Übergänge $\vec{EII\vec{b}}$ und $\vec{EII\vec{c}}$ anzunehmen sind. Dies konnte den Reflexionsspektren nicht entnommen werden, war aber aus der Inversionssymmetrie des Kristallgitters zu erwarten. Die genaue Analyse dieser Übergänge wird sich aber erst im Folgenden mit einer Kramers-Kronig-Analyse durchführen lassen.

Für die Polarisation in der dritten Kristallrichtung $\vec{E} \parallel \vec{a}$ sind Reflexion und Elektreflexion in Abb. 10 dargestellt. Die Spektren wurden ebenfalls bei einer Temperatur von $T = 12$ K aufgenommen. Bei der Elektreflexion wurde wieder eine Feldstärke von $|\vec{F}|_{\text{eff}} = 22,5$ kV/cm mit $\vec{F} \parallel \vec{a}$ angelegt.

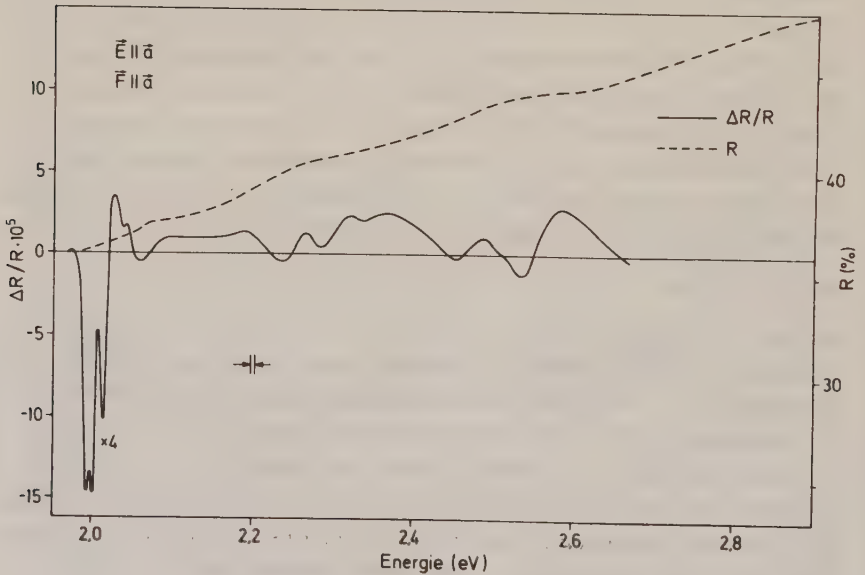


Abb. 10 Reflexion und Elektreflexion für $\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{F} \parallel \vec{a}$ im Bereich 1,9 eV bis 2,9 eV mit $F_{\text{eff}} = 22,5$ kV/cm bei $T = 12$ K. Das energetische Auflösungsvermögen ist in der Abbildung angedeutet.

Wie vom strukturlosen Verlauf des Reflexionsspektrums her vermutet, zeigt auch das Elektreflexionsspektrum nur sehr schwache Strukturen, die nicht eindeutig identifizierbar sind. Sie deuten auf ein von der Symmetrie bedingtes Übergangsverbot für $\vec{E} \parallel \vec{a}$ hin. Die doch vorhandenen sehr schwachen Signale zeigen, daß die Übergangsverbote nicht ganz streng sind. Es gibt daher schwache Wechselwirkungen, die die Zustände genügend mischen um dieses Signal zu ermöglichen. Das könnte auch das elektrische Feld selbst sein, was jedoch wenig wahrscheinlich ist, da die Orientierung des Feldes ohne Bedeutung war.

Der relativ starke negative Peak bei 2 eV, der auch in $\vec{E} \parallel \vec{c}$ auftritt, entsteht nicht durch Elektreflexion, sondern ist ein Elektroabsorptionspeak. Er läßt in $\vec{E} \parallel \vec{a}$ deutlich werden, daß die Übergangsverbote nicht für die indirekten Übergänge an der Bandkante gelten. Dieser Peak entsteht dadurch, daß die nicht sehr dicken Kristalle bei Energien von 2 eV noch durchlässig sind, und der von der Rückseite des Kristalls reflektierte Anteil des eingestrahnten Lichtes durch Elektroabsorption moduliert wird. Aus diesem Grund tritt der Peak auch nicht in $\vec{E} \parallel \vec{b}$ auf, da bei diesen Messungen die Kristalle in Längsrichtung beleuchtet wurden wo sie einerseits eine große Dicke und andererseits auf der Rückseite keine ebene Oberfläche zur Reflexion besaßen (Abb. 1b)

3.2.2. Feldrichtungsabhängigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Feldrichtung wurde die Elektreflexion bei der Polarisation $\vec{E} \parallel \vec{c}$ mit Feldern in Richtung der $\vec{a}$ - und $\vec{c}$ -Achsen gemessen. Für $\vec{E} \parallel \vec{b}$ wurde das Feld parallel und senkrecht zur Stapelrichtung $\vec{b}$ gelegt. $\vec{E} \parallel \vec{b}$ entsprach dabei bis auf 10° der Orientierung $\vec{E} \parallel \vec{a}$.

Die Spektren sind in Abb. 11 dargestellt.

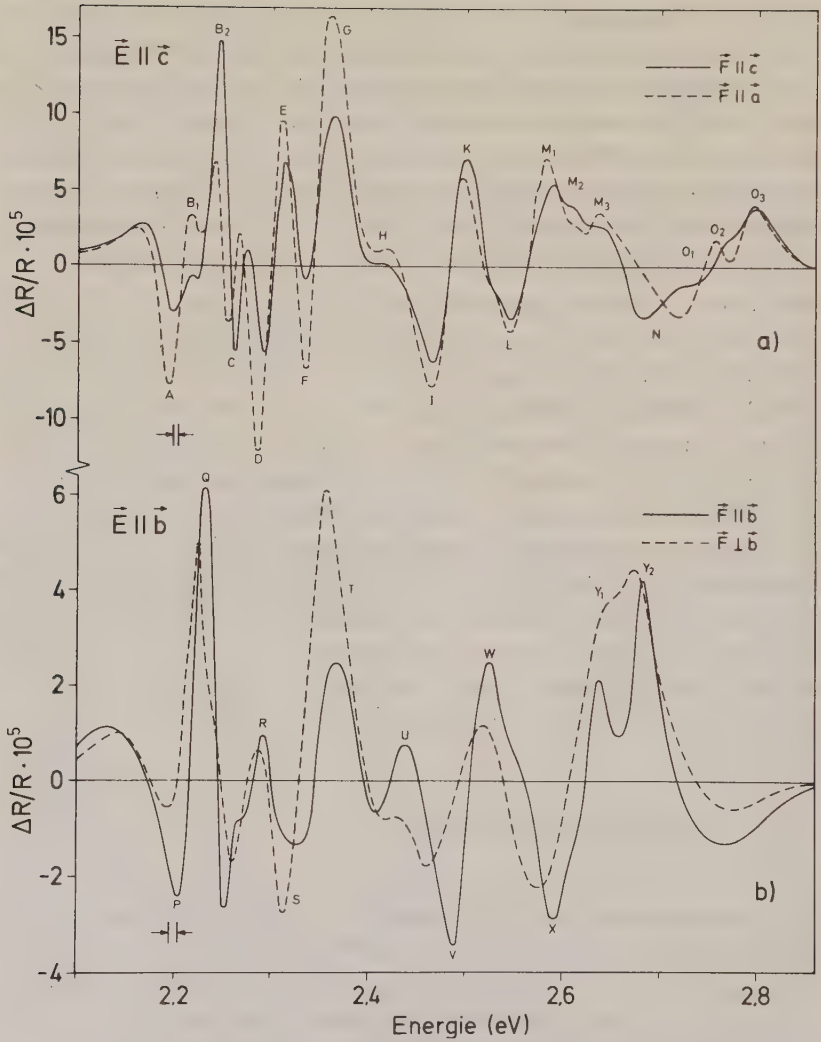


Abb.11: Elektreflexionsspektren a) parallel und b) senkrecht zur Stapelrichtung mit $F_{\text{eff}} = 22,5 \text{ kV/cm}$ bei $T = 12 \text{ K}$

3.2.2.1. Spektren $\vec{E}II\vec{C}$ und $\vec{F}II\vec{A}$, $\vec{F}II\vec{C}$

Die Spektren lassen erkennen, daß für Elektroreflexion eine Änderung der Orientierung des elektrischen Feldes einen stärkeren Einfluß auf die Form der Strukturen hat, als für Elektroabsorption. So sind bei $\vec{E}II\vec{C}$, im Energiebereich von 2,2 eV bis 2,5 eV für die Feldrichtung $\vec{F}II\vec{A}$, die Amplituden fast aller Peaks größer als für die Feldrichtung $\vec{F}II\vec{C}$. Eine Ausnahme macht lediglich Peak B, der bei $\vec{F}II\vec{C}$ doppelt so stark ist, wie bei $\vec{F}II\vec{A}$. Für $\vec{F}II\vec{A}$ sind die Peaks A, C, D und G alle etwa doppelt so groß wie für $\vec{F}II\vec{C}$. Die Amplituden der Peaks bei Energien oberhalb 2,4 eV (I, K, L, M, N, O) unterscheiden sich nur unwesentlich bei beiden Feldrichtungen. Bei $\vec{F}II\vec{A}$ ergibt sich lediglich eine bessere Auflösung der Teilstrukturen M_3 und O_2 .

Ein Vergleich der energetischen Lagen der einzelnen Peaks zeigt bei $\vec{F}II\vec{C}$ nur eine Verschiebung von Peak C und D um 5 meV zu höherer Energie. Dies liegt aber schon im Bereich des Auflösungsvermögens und wird wohl hauptsächlich durch das starke Anwachsen von Peak B in dieser Feldrichtung bedingt.

3.2.2.2. Spektren $\vec{E}II\vec{B}$ mit $\vec{F}II\vec{B}$ und $\vec{F}\perp\vec{B}$ ($II\vec{A}$)

Für die Polarisation $\vec{E}II\vec{B}$ gestaltet sich die Feldrichtungsabhängigkeit etwas anders als in $\vec{E}II\vec{C}$. Hier ist der erste Peak P in $\vec{F}II\vec{B}$ um einen Faktor 4 größer als in $\vec{F}\perp\vec{B}$. Der folgende Peak Q ist in der Größe wenig von der Feldrichtung abhängig. Er erscheint aber in $\vec{F}II\vec{B}$ als einzelne Struktur und in $\vec{F}\perp\vec{B}$ als Überlagerung einer Dreifachstruktur Q_1 , Q_2 , Q_3 . Umgekehrt gilt das gleiche für die Struktur R, die in $\vec{F}\perp\vec{B}$ als ein Peak auftritt, in $\vec{F}II\vec{B}$ dagegen als Dreifachstruktur R_1 , R_2 , R_3 .

In Anbetracht des relativ schlechten Auflösungsvermögens für $\vec{E}II\vec{B}$ (hier mußte wegen des geringen Reflexionsvermögens der Monochromatorsplatt weiter als wünschenswert geöffnet werden), wird eine Untersuchung der Feldrichtungsabhängigkeit

der Feinstruktur in diesem Energiebereich (2,2 bis 2,35 eV) schwierig. Es deutet sich an, daß für die Peaks Q,R,S ein Mischen der nahe beieinanderliegenden Zustände durch das elektrische Feld von Bedeutung sein kann.

Peak T wächst beim Übergang des Feldes von $\vec{F}_{II\vec{b}}$ nach $\vec{F}_{I\vec{b}}$ um einen Faktor 2,5, während die Peaks U und V kleiner werden. Die übrigen Peaks ändern nur unwesentlich ihre Größe.

Peak Y zeigt bei $\vec{E}_{II\vec{b}}$ eine etwas größere Aufspaltung und damit eine bessere Auflösung der Teilstruktur Y_1 .

In den Spektren $\vec{E}_{II\vec{b}}$ zeigt sich überraschenderweise, daß das Spektrum für $\vec{F}_{II\vec{b}}$, wo die als schwach angenommene Dispersion der Bänder in Stapelrichtung eingeht, das Signal keineswegs sehr viel kleiner ist als für $\vec{F}_{I\vec{b}}$.

Das zeigt, daß alle reduzierten effektiven Massen der an diesen Übergängen beteiligten Bänder nicht so anisotrop sind, wie es aus der Bindung erwartet wurde. Die reduzierten effektiven Massen dieser Bänder sind danach in Stapelrichtung durchaus denen parallel (also innerhalb) der Schicht ähnlich. Es ist allerdings noch unklar, warum für $\vec{E}_{II\vec{b}}$, $\vec{F}_{I\vec{b}}$ ($\vec{F}_{II\vec{a}}$) das Signal nur etwa halb so groß ist wie für $\vec{E}_{II\vec{c}}$, $\vec{F}_{II\vec{a}}$. Allein unter dem Gesichtspunkt der Ein-Elektronen-Theorie der Elektroflection würde man die gleichen relativen Änderungen erwarten [25]. Möglicherweise resultiert das aus der geringen Qualität der Oberflächen an denen die Spektren $\vec{E}_{II\vec{b}}$ aufgenommen wurden. Dadurch, daß auf Flächen, die die Stapelrichtung enthalten, anders als auf den $\vec{ac}$ -Flächen, stets aufgebrochene Bindungen vorliegen, kann die Größe des Elektroflectionssignals beeinflußt werden.

3.2.3. Temperaturabhängigkeit

Das Elektreflexionsspektrum für $\vec{E} \parallel \vec{c}$, $\vec{F} \parallel \vec{c}$ ist in Abb. 12 für drei verschiedene Temperaturen dargestellt.

Man erkennt, daß die Spektren bei $T = 12 \text{ K}$ und 40 K fast keine Unterschiede zeigen, daß aber dann oberhalb 40 K der Einfluß der Temperatur bedeutend wird. Mit steigender Temperatur wird die Dämpfung stärker und die Peaks werden breiter, so daß einzelne Peaks sogar ganz verschwinden.

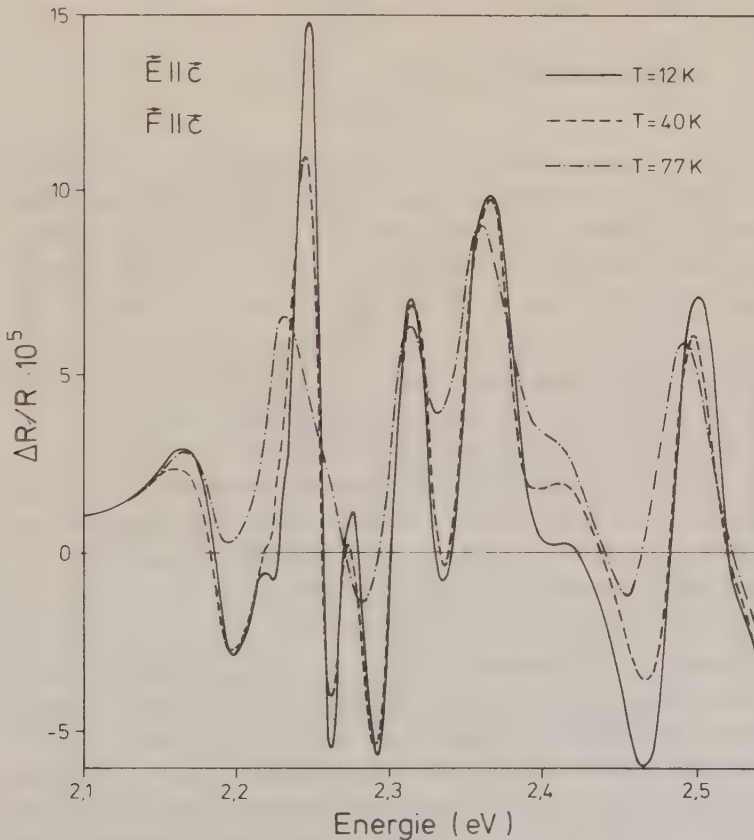


Abb. 12: Temperaturabhängigkeit der Elektreflexionsspektren mit $F_{\text{eff}} = 22,5 \text{ kV/cm}$

Hier wird deutlich, daß man die komplizierte Multipllett-Struktur der Übergänge, vor allem im Bereich unterhalb 2,4 eV bei höheren Temperaturen ($T > 77$ K) verliert, so daß man von solchen Spektren ausgehend ein einfacheres aber sicherlich falsches Bild der beteiligten Übergänge erhielte.

Eine stärkere Rotverschiebung der direkten Übergänge setzt auch hier, wie im Falle der indirekten Übergänge, erst oberhalb $T = 50$ K ein. Wegen der mit steigender Temperatur sehr stark werdenden Dämpfung war es nicht möglich, die Spektren über $T = 77$ K hinaus zu messen, so daß der Koeffizient der linearen Temperaturverschiebung des direkten Gaps nicht ermittelt werden konnte.

3.2.4. Feldstärkenabhängigkeit

Um weitere Informationen über die Zuordnung der einzelnen Peaks zu erhalten, wurde für $\vec{\text{EII}}\vec{\text{C}}$ auch die Abhängigkeit der Elektroreflexionsspektren von der Stärke des elektrischen Feldes untersucht. Die Spektren für verschiedene Feldstärken zwischen $|\vec{F}|_{\text{eff}} = 40$ kV/cm und 90 kV/cm sind in Abb. 13 dargestellt.

Da die Spektren nur bei 77 K aufgenommen werden konnten, wird die Feldstärkenabhängigkeit der Feinstruktur nicht deutlich, es zeigt sich aber, daß die durch die höhere Temperatur gedämpfte Feinstruktur der breiten Peaks bei 2,6 und 2,8 eV durch größere Felder wieder stärker hervortritt. Man erkennt an den Spektren bei 70 kV/cm und 90 kV/cm, daß diese beiden breiteren Strukturen jeweils von mindestens drei Unterstrukturen gebildet werden. Im Bereich dieser Peaks deutet sich also eine große Zahl von einzelnen Übergängen an.

Mit zunehmender Feldstärke ändert sich aber nichts an der energetischen Lage der Peaks. Es treten keine neuen Strukturen auf, die bestehenden werden nicht verbreitert. Die Franz-Keldysh-Energie ($\hbar\omega$) ist also auch für die hier beteiligten Bänder klein gegen die (thermische) Wechselwirkung, die die Breite bestimmt. Es besitzen aber nicht alle Peakamplituden

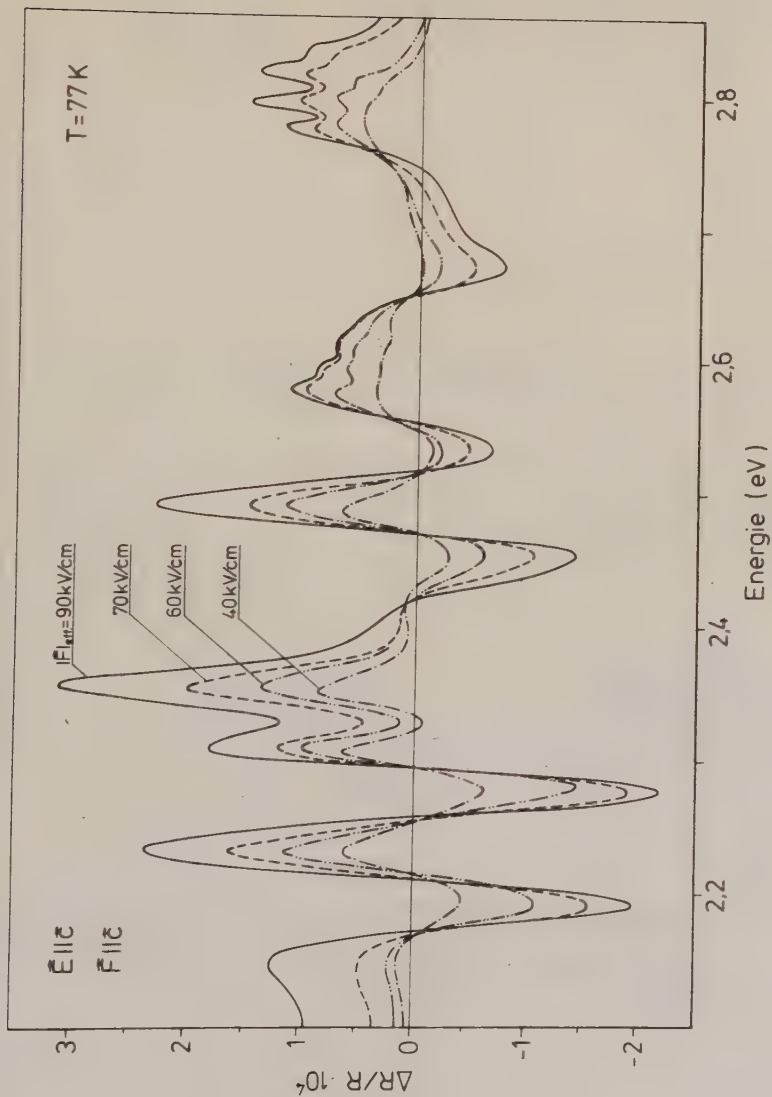


Abb.13: Elektroreflexionsspektren bei verschiedenen Feldstärken bei $T = 77\text{ K}$

die gleiche Feldabhängigkeit, die außerdem noch von der Orientierung des Feldes abhängt. Dies wird deutlich in Abb. 14. Hier sind die Amplituden einiger Peaks gegen die Feldstärke doppelt logarithmisch aufgetragen. Für E_{IIc} und F_{IIc} in Abb. 14 a) für die Feldrichtung F_{IIa} , in Abb. 14 b).

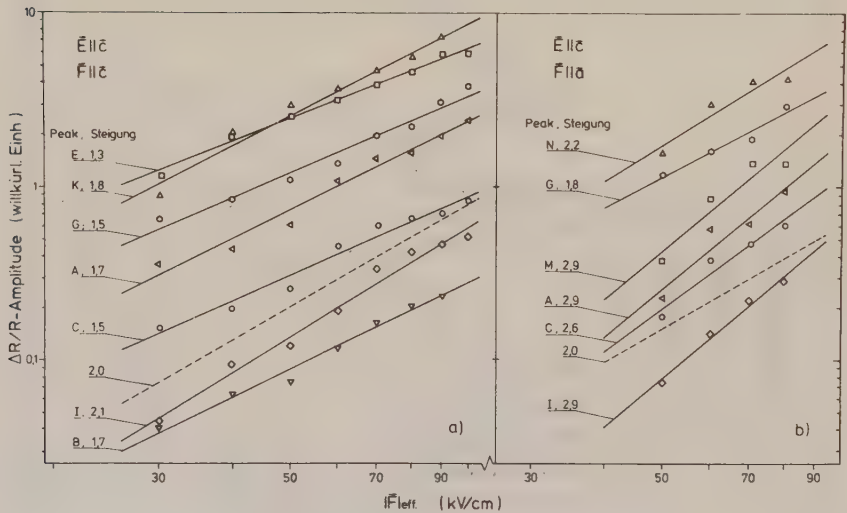


Abb.14: Feldstärkenabhängigkeit einzelner Elektroflektions-peak-Amplituden in doppelt logarithmischer Darstellung. Einzelne Peaks sind um einen Faktor 10 bzw. $10^{0,5}$ in der Amplitude verschoben eingezeichnet.
T = 77 K.

Auch bei Berücksichtigung der Meßungenauigkeiten zeigt sich, daß die Peaks bei $\vec{FIIc}$ etwas schwächer als quadratisch, bei $\vec{FIIa}$ aber stärker als quadratisch mit der Feldstärke wachsen.

3.2.5. Zusammenfassung der Elektroreflexionsergebnisse

Aus den Elektroreflexionsspektren lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Peak A bei 2,2 eV zeigt nach dem indirekten Übergang bei 2 eV den ersten direkten Übergang für $\vec{EIIc}$ und $\vec{EIId}$.
2. Die Lage der Peaks in $\vec{EIIc}$ und $\vec{EIId}$ ist unterschiedlich. Die Peaks gehören also verschiedenen Übergängen an.
3. Die schwachen Übergänge für $\vec{EIIa}$ zwischen 2,2 eV und 2,8 eV sprechen für ein symmetriebedingtes Übergangsverbot. Dieses Übergangsverbot wird durch schwache Wechselwirkung und möglicherweise auch durch das angelegte Feld selbst etwas abgeschwächt.
4. Das in $\vec{EIId}$ beobachtete Spektrum ist ebenso kompliziert wie für $\vec{EIIc}$. Die Größe des Signals dieser Übergänge, auch bei $\vec{FIIb}$, zeigt, daß die beteiligten Bänder in Stapelrichtung ähnlich reduzierte effektive Massen besitzen, wie innerhalb der Schicht. Die Annahme einer geringen Dispersion der Bänder parallel $\vec{b}$ als Folge der schwachen chemischen Bindung zwischen den Schichten steht mit dieser Beobachtung im Widerspruch.

3.3. $\Delta\epsilon_2$ -Spektren

Bei der Ermittlung von Übergangsenergien aus Elektreflexionsspektren ist zu beachten, daß sich das Elektreflexionssignal $\frac{\Delta R}{R}$ additiv aus den Änderungen von Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$ zusammensetzt [24,25]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\epsilon_1, \epsilon_2) \Delta\epsilon_1 + \beta(\epsilon_1, \epsilon_2) \Delta\epsilon_2 \quad (1)$$

Die Koeffizienten α und β ändern sich stark im untersuchten Energiebereich. Für den Imaginärteil ϵ_2 der Dielektrizitätskonstanten gilt bei sich wenig mit k änderndem Matrixelement M_{VC} :

$$\epsilon_2 \sim \frac{1}{\omega} |eM_{VC}|^2 I_{VC}(\omega) \quad (2)$$

ϵ_2 ist also der kombinierten Zustandsdichte I_{VC} von Valenz- und Leitungsband proportional. Singularitäten der Zustandsdichte I_{VC} , die sogenannten kritischen Punkte, die eng mit der Translationsinvarianz des Kristallgitters verknüpft sind, antworten auf die Störung dieser Translationssymmetrie durch ein elektrisches Feld am empfindlichsten.

Elektreflexion ist daher geeignet, diese Übergänge, die meist an Symmetriepunkten der Brillouin-Zone liegen, aus dem breiten Untergrund der übrigen Übergänge hervorzuheben. Hier liegt die Ursache für das gute Auflösungsvermögen dieser Methoden [24]. Die Übergangsenergien lassen sich deshalb auch am besten aus den $\Delta\epsilon_2$ -Spektren bestimmen.

Das $\Delta\epsilon_2$ -Spektrum kann aus dem Elektreflexionsspektrum mit einer Modifikation der allgemeinen Kramers-Kronig-Formeln berechnet werden [35]:

Beschreibt man die Reflexion als eine komplexe Funktion

$r = r_0 e^{i\theta}$, dann gilt für das Reflexionsvermögen $R = |r|^2$

Der bei der Reflexion auftretende Phasensprung θ ist dann gegeben durch

$$\theta(\omega, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega} \right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} d\omega' \quad (3)$$

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes ändert sich

$$R \rightarrow (R + \Delta R) = R \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (4)$$

Hieraus folgt für den Phasenwinkel θ mit elektrischem Feld:

$$\begin{aligned} \theta(\omega, F) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega} \right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} d\omega' \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega} \right| \frac{d \ln \left(1 + \frac{\Delta R(\omega', F)}{R(\omega')} \right)}{d\omega'} d\omega' , \end{aligned} \quad (5)$$

also: $\theta(\omega, F) = \theta(\omega, 0) + \Delta\theta(\omega, F)$

Mit den Beziehungen für den Phasenwinkel $\theta = \arctan \left(\frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} \right)$,

dem Brechungsindex $n(R, \theta) = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}$, (6)

dem Absorptionsindex $k(R, \theta) = \frac{2 \cdot \sqrt{R} \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}$ (7)

und den entsprechenden Ableitungen erhält man bei Ersetzen der infinitesimalen Größen durch ihre entsprechenden endlichen Größen:

$$\Delta n = \frac{(\sqrt{R} + \frac{1}{\sqrt{R}}) \cos \theta - 2}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2} \Delta R + \frac{2(R - 1) \sqrt{R} \sin \theta}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2} \Delta \theta \quad (8)$$

und

$$\Delta k = \frac{(\frac{1}{\sqrt{R}} - \sqrt{R}) \sin \theta}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2} \Delta R + \frac{2(R + 1) \sqrt{R} \cos \theta - 4R}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2} \Delta \theta \quad (9)$$

Für die Änderung von Realteil $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ und Imaginärteil $\epsilon_2 = 2nk$ der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ergibt sich:

$$\epsilon_1 = 2n \Delta n - 2k \Delta k \quad (10)$$

$$\epsilon_2 = 2k \Delta n + 2n \Delta k \quad (11)$$

Eine Berechnung der $\Delta\epsilon_2$ -Spektren wird also unter Verwendung der experimentell ermittelten Daten $\Delta R/R$ und R und der daraus durch Kramers-Kronig-Analyse ermittelten Daten $\Delta\theta$ und θ möglich.

3.3.1. Vergleich von $\Delta\epsilon_1$ -, $\Delta\epsilon_2$ und $\Delta R/R$ - Spektren

Abb. 15 zeigt eine Darstellung des $\Delta R/R$ - Spektrums und der daraus berechneten $\Delta\epsilon_1$ - und $\Delta\epsilon_2$ - Spektren für $\text{EII}\vec{\text{C}}$.

Hier wird deutlich, daß bei Energien nahe der Fundamentalkante das $\Delta R/R$ -Spektrum wesentlich von $\Delta\epsilon_1$ bestimmt wird. Bei höheren Energien wird dann der Einfluß von $\Delta\epsilon_2$ stärker. Dies bedingt die Form und Lage der Elektreflexionsstrukturen, insbesondere nahe der Kante.

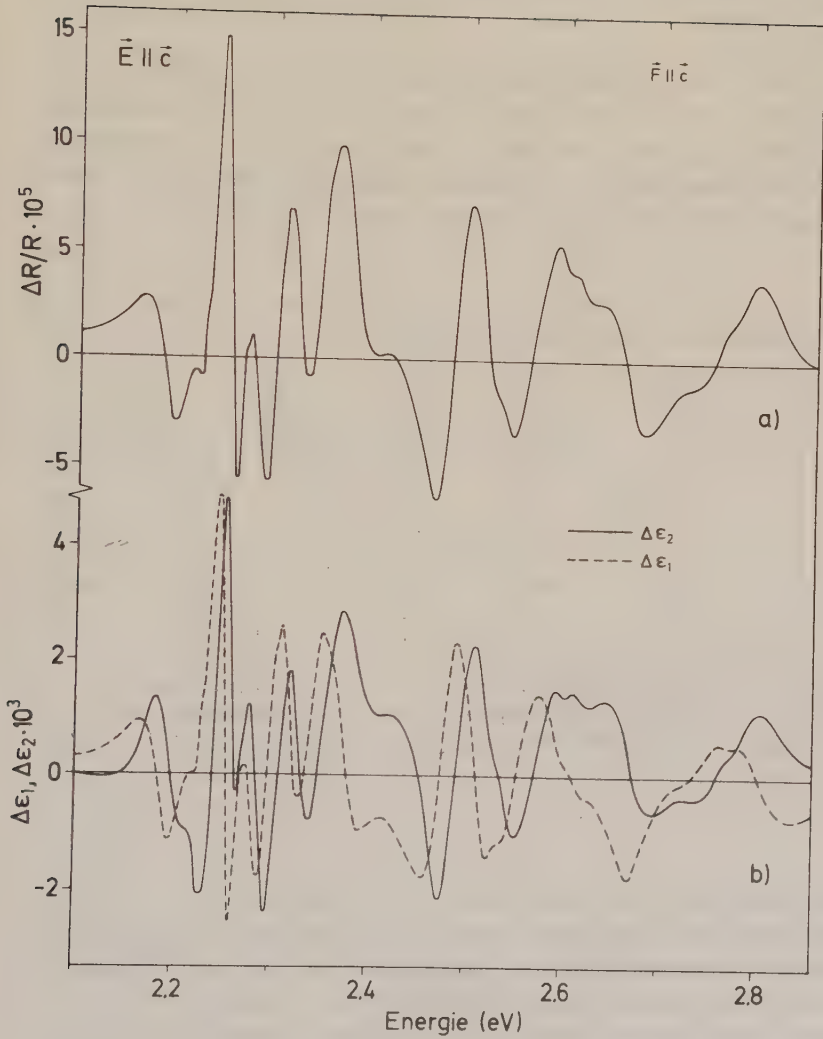


Abb. 15 : Elektroflektronenreflexionsspektrum $\vec{E} \parallel \vec{c}$, $\vec{F} \parallel \vec{c}$ und seine Kramers-Kronig-Transformierten $\Delta \epsilon_1$ und $\Delta \epsilon_2$ mit $F_{\text{eff}} = 22,5 \text{ kV/cm}$ bei $T = 12 \text{ K}$.

Die Energie verschiedener Übergänge ergibt sich aus der Form und Lage der $\Delta\epsilon_2$ -Peaks. Hierbei wird die Peakform bestimmt durch die Wirkung des elektrischen Feldes auf den jeweiligen Übergang.

So bewirkt die Verschiebung eines Übergangs zu größerer oder kleinerer Energie durch ein elektrisches Feld $\vec{F}$ eine Modulation der ϵ_2 - Funktion in der Form, daß das $\Delta\epsilon_2$ - Spektrum die Ableitung des ϵ_2 - Spektrums darstellt, und so die Energie des Übergangs im Nulldurchgang zu suchen ist (Abb. 16 a).

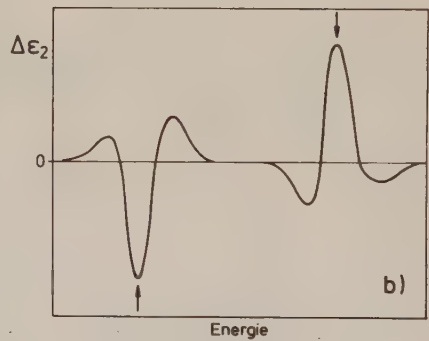
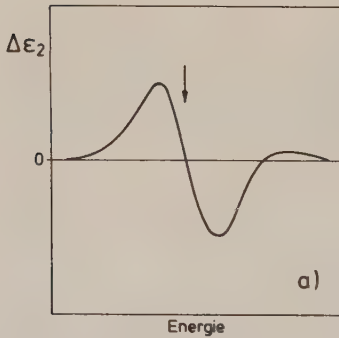


Abb.16 : $\Delta\epsilon_2$ - Spektrum bei Verschiebung eines Übergangs

$\Delta\epsilon_2$ - Spektrum bei Dämpfung bzw. Verstärkung eines Überganges

Bei Dämpfung eines Überganges oder Aufhebung eines Übergangsverbotes durch das elektrische Feld ähnelt das Spektrum der zweiten Ableitung des ϵ_2 - Spektrums, so daß die Übergangsenergie im Minimum oder Maximum der $\Delta\epsilon_2$ - Struktur liegt (Abb. 16 b) [42]. Aspnes zeigte, daß bei kleinen Feldern die Modulation der Zustandsdichte an einem kritischen Punkt durch ein elektrisches Feld etwa der dritten Ableitung des Spektrums entspricht [43].

Eine vollständige Beschreibung des Franz-Keldysh-Effektes an M_0 , M_1 , M_2 , M_3 - kritischen Punkten wird von Aspnes [25] geliefert. Mit Hilfe der sogenannten elektrooptischen Funktionen $F(\omega)$ und $G(\omega)$ kann die Kurvenform des $\Delta\epsilon_2$ - Spektrums analytisch dargestellt werden, wobei aber für endliche Temperatur und reale Kristalle eine Dämpfung zu berücksichtigen ist, die die Peakform wesentlich beeinflusst. Ein Vergleich dieser theoretischen $\Delta\epsilon_2$ - Strukturen mit den experimentellen Ergebnissen ist daher nicht immer möglich, zumal diese Theorie nur für Einelektronenübergänge ohne Coulombwechselwirkung und mit dem elektrischen Feld als schwache Störung gilt [24,25,33].

Bei den Spektren des As_2Se_3 wird die Situation vor allem durch die gegenseitige Überlagerung der zahlreichen Übergänge kompliziert. Es soll daher nur versucht werden, die Übergangsenergien aus den $\Delta\epsilon_2$ - Spektren zu erhalten, eine weitergehende Analyse der Kurvenform soll nicht versucht werden.

3.3.2. Analyse der $\Delta\epsilon_2$ - Spektren

Abb. 17 gibt in einer Zusammenstellung die $\Delta\epsilon_2$ - Spektren für $\vec{E}||\vec{C}$ mit $\vec{E}||\vec{C}$ und $\vec{E}||\vec{a}$ und für $\vec{E}||\vec{b}$ mit $\vec{E}||\vec{b}$ und $\vec{E}||\vec{b}$. Das überlegene Auflösungsvermögen zeigt sich im Vergleich mit den ebenfalls dargestellten ϵ_2 - Spektren. Die Spektren wurden aus den bei $T = 12$ K gemessenen R- bzw. $\Delta R/R$ - Spektren errechnet. Die elektrische Feldstärke betrug bei den Elektromodulationsmessungen $|\vec{E}|_{\text{eff}} = 22,5$ kV/cm.

3.3.2.1. Vergleich von ϵ_2 - und $\Delta\epsilon_2$ - Spektren

Die Spektren lassen erkennen, daß die ϵ_2 - Strukturen zu breit sind, um nahe beieinanderliegende Übergänge aufzulösen. So wird aus den $\Delta\epsilon_2$ - Spektren deutlich, daß unter den "Buckeln" im ϵ_2 - Spektrum jeweils wenigstens zwei Übergänge liegen.

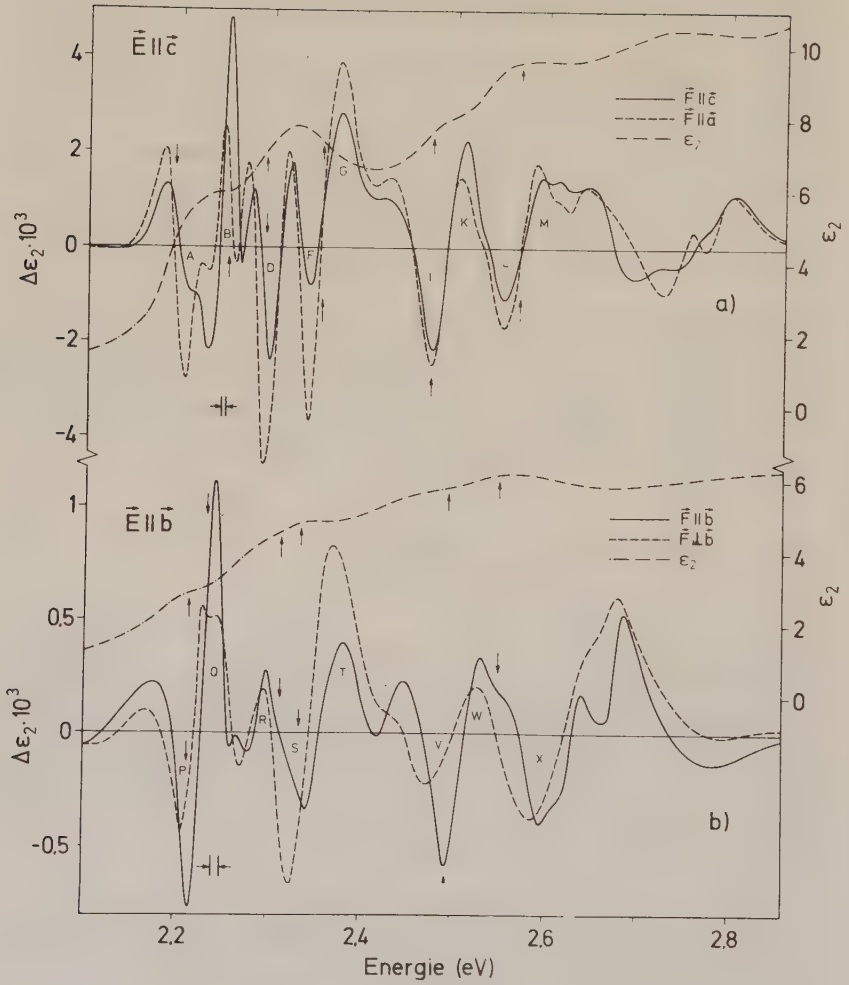


Abb. 17: ϵ_2 und $\Delta\epsilon_2$ - Spektren für $\vec{E} \parallel \vec{c}$ mit $\vec{F} \parallel \vec{c}$, $\vec{F} \parallel \vec{a}$ und $\vec{E} \parallel \vec{b}$ mit $\vec{F} \parallel \vec{b}$, $\vec{F} \perp \vec{b}$ ($\sim \vec{F} \parallel \vec{a}$) mit $F_{\text{eff}} = 22,5 \text{ kV/cm}$ bei $T = 12 \text{ K}$.

Die schon in den $\Delta R/R$ - Spektren beobachtete Polarisationsabhängigkeit zeigt sich auch in den ϵ_2 - und $\Delta\epsilon_2$ - Spektren. Noch deutlicher als in den $\frac{\Delta R}{R}$ - Spektren erkennt man die unterschiedliche Lage der einzelnen Übergänge in $\vec{E}II\vec{C}$ und $\vec{E}II\vec{B}$. Im Folgenden soll mit Hilfe der Kurvenform eine Zuordnung von Übergangsenergien zu Nulldurchgängen oder Extrema versucht werden.

3.3.2.2. Übergänge für $\vec{E}II\vec{C}$

Die erste Struktur A des $\Delta\epsilon_2$ - Spektrums gleicht in etwa dem, was man bei einer Rot-Verschiebung eines Übergangs erwartet. Die Übergangsenergie, die auch das erste direkte Gap liefert, liegt daher etwa im Nulldurchgang dieser Struktur. Der zweite Übergang wird, aufgrund des starken positiven Peaks in $\Delta\epsilon_2$, durch das Feld verstärkt. Seine Energie wird dem Maximum von Peak B zugeordnet.

Peak C entspricht dem, was bei einer Verbreiterung erwartet wird, so daß dieser Peak einem durch das elektrische Feld gedämpften Übergang zugeordnet wird.

Der folgende Peak D zeigt im Fall $\vec{E}II\vec{A}$ das Bild des gedämpften Übergangs wie C. Er wird jedoch von dem folgenden starken positiven Peak G überlagert. D und G gehören vermutlich zu einem Übergang, der im elektrischen Feld zu größerer Energie verschoben wird. Die Übergangsenergie liegt dann in der Nähe des Nulldurchgangs zwischen D und G.

Mit entsprechenden Überlegungen werden auch die Strukturen I und L,M oberhalb 2,5 eV interpretiert.

Die so gefundenen Übergänge im $\Delta\epsilon_2$ - Spektrum zeigen gute Übereinstimmung mit dem ϵ_2 - Spektrum.

3.3.2.3. Übergänge für $\vec{E}II\vec{B}$

Im Gegensatz zur Polarisation $\vec{E}II\vec{C}$ zeigt der erste Peak in $\vec{E}II\vec{B}$ eher die Form wie bei Verbreiterung eines Überganges.

Der Übergang liegt daher oberhalb des Nulldurchganges nahe dem Peak P und befindet sich etwa 20 meV über dem ersten Übergang in $\vec{E}II\vec{C}$.

Das Maximum Q liegt bei der Übergangsenergie von 2,23 eV des zweiten Überganges, der durch das Feld verstärkt wird. Eine Zuordnung zwischen 2,25 eV bis 2,40 eV gestaltet sich schwierig, da hier die Übergänge noch enger beieinander zu liegen scheinen als bei $\vec{E}II\vec{C}$. In diesem Bereich deuten sich jedoch mindestens 2 Übergänge an. In der Nähe von 2,5 eV wird dem Peak V ein Übergang zugeordnet. Die dann folgende breite Struktur W ist wieder nicht ohne weiteres zu deuten.

3.3.2.4. Einfluß der Feldrichtung in den ΔE_2 - Spektren

Abb. 17 zeigt, daß sowohl in $\vec{E}II\vec{C}$ als auch in $\vec{E}II\vec{B}$ der Einfluß der Feldrichtung sich am stärksten auf die Peaks B, bzw. Q auswirkt. Orientieren des Feldes in Polarisationsrichtung läßt diese Peaks herauswachsen. Die Übergänge werden durch das elektrische Feld verstärkt, vermutlich durch Mischen nahe beieinander liegender Zustände. Einen gegenteiligen Einfluß zeigt das elektrische Feld auf den nächsten Übergang bei 2,29 eV in $\vec{E}II\vec{C}$, der durch das Feld gedämpft wird, für $\vec{F}II\vec{A}$ allerdings stärker als für $\vec{F}II\vec{C}$.

Auch die folgende Struktur D,G besitzt in $\vec{F}II\vec{A}$ größere Amplituden. Hierfür muß aber wahrscheinlich die parallel $\vec{a}$ und parallel $\vec{c}$ unterschiedliche effektive Masse der beteiligten Elektronen verantwortlich gemacht werden.

Auf die anderen Peaks I und L hat das Feld dagegen geringen Einfluß, so daß bei diesen Übergängen die effektiven Massen parallel $\vec{a}$ und $\vec{c}$ nur wenig verschieden sein müssen.

Der Einfluß der Orientierung des Feldes auf das Spektrum $\vec{E}II\vec{B}$ ist ähnlich. So wachsen auch die Peaks S,T mit der Änderung von $\vec{F}II\vec{B}$ nach $\vec{F}\perp\vec{B}$ ($\vec{F} \approx II\vec{A}$) heraus.

Dieses ähnliche Verhalten nahe beieinander liegender Übergänge für $\vec{E}I\vec{I}\vec{c}$ und $\vec{E}I\vec{I}\vec{b}$ (und das Übergangsverbot für $\vec{E}I\vec{I}\vec{a}$) läßt darauf schließen, daß die Übergänge an einem Symmetriepunkt der Brillouin-Zone liegen.

Die Multipllettstruktur (8 Übergänge zwischen 2,2 eV und 2,4 eV) entsteht vermutlich durch eine geringe Aufspaltung der Bänder als Folge schwacher Wechselwirkung, etwa Spin-Bahn-Kopplung und Interlayer-Wechselwirkung.

Die bis 2,6 eV auftretenden 12 Übergänge sind in Tab. 1 aufgelistet. Bei der energetischen Lage wurden bereits Ergebnisse der anschließenden Diskussion im Rahmen der Bandstruktur mitberücksichtigt.

Tabelle 1

In den $\Delta\epsilon_2$ - Spektren gefundene Übergangsenergien der 12 direkten Übergänge zwischen 2,2 eV und 2,6 eV

Polarisation $\vec{E}I\vec{I}\vec{c}$						
Peak	A	B	C	D,G	I	L,M
Energie/eV	2,193	2,252	2,293	2,354	2,474	2,570
Polarisation $\vec{E}I\vec{I}\vec{b}$						
Peak	P	Q	R,S	S,T	V	W,X
Energie/eV	2,213	2,232	2,313	2,334	2,494	2,550

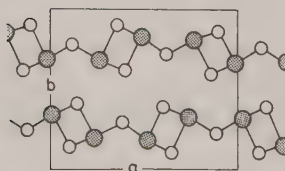
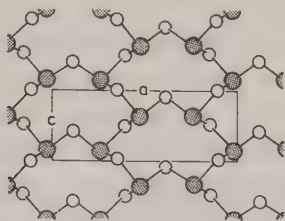
4. Diskussion der Meßergebnisse

Eine vollständige Deutung der beobachteten Übergänge ist nur mit Hilfe einer Bandstruktur und den entsprechenden Auswahlregeln für die optischen Übergänge möglich.

Aufgrund der großen Einheitszelle von As_2Se_3 wurden aber bisher nur unvollständige Bandstrukturechnungen [4,19,20, 21] veröffentlicht. Eine erste vollständige Bandstruktur wurde erst kürzlich von Nagel gerechnet und in einer gemeinsamen Arbeit mit Reflexionsmessungen veröffentlicht [6]. Vor einer genaueren Betrachtung dieser Bandstruktur, mit deren Hilfe ein Versuch zur Deutung der beobachteten Übergänge unternommen wird, sei die zur Ermittlung der Auswahlregeln notwendige Betrachtung der Kristallstruktur dargestellt.

4.1. Kristallstruktur und Symmetrie

Untersuchungen der Kristallstruktur von As_2Se_3 wurden von Vaipolin [9] durchgeführt und sehr ausführlich in einer Arbeit von Zallen [1] im Zusammenhang mit der Diskussion der Symmetrieeoperationen dargestellt. So seien hier nur kurz die Eigenschaften der Raumgruppe dargestellt:



● O
As Se

Abb.18 : Einheitszelle
von As_2Se_3

Abb. 18 zeigt die Einheitszelle von As_2Se_3 . Mit den Gitterparametern $a = 12,053 \text{ \AA}$, $b = 9,890 \text{ \AA}$ und $c = 4,277 \text{ \AA}$ besteht sie aus zwei Schichten mit je 10 Atomen, die in der Schicht kovalent untereinander gebunden sind, während benachbarte Schichten nur eine sehr schwache Bindung, etwa in der Stärke einer van der Waals-Bindung, haben.

Die Raumgruppe des vollen Kristalls hat die monokline Symmetrie C_{2h}^5 mit nur vier Symmetrieeoperationen, von denen zwei mit einer nicht primitiven Translation $\vec{\tau} = \frac{1}{2} \cdot (1,1,1)$ verbunden sind:

- 1) die Identität $E : (x,y,z)$,
- 2) die Inversion $I : (-x,-y,-z)$,
- 3) eine zweifache Rotation um die monokline Achse $2b : (-x,y,-z) + \vec{\tau}$,
- 4) die Reflexion an der Gleitebene $\overline{2b} : (x,-y,+z) + \vec{\tau}$.

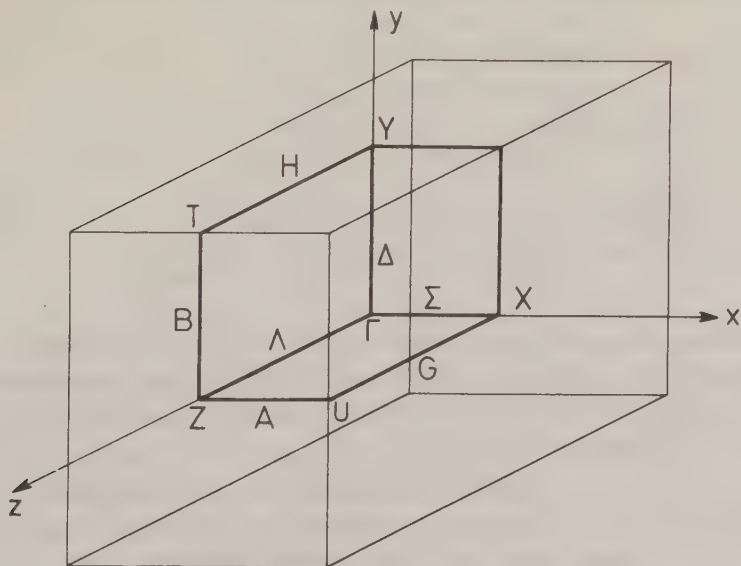


Abb. 19 : Orthorhombische Brillouin-Zone von As_2Se_3

Abb. 19 zeigt die erste Brillouin-Zone von As_2Se_3 .

Wegen der geringen Abweichung des Winkels $\beta = 90,5^\circ$ von einem rechten Winkel, wurde eine orthorhombische Zelle angenommen. Symmetriepunkte und -achsen sind durch Buchstaben gekennzeichnet. Entsprechend der Bandstrukturrechnung [6], die in Abschnitt 4.2. dargestellt ist, liegt das direkte Gap wahrscheinlich in Γ . Dieser Punkt sei daher besonders besprochen.

Aus der irreduziblen Darstellung in Γ , ergeben sich dann für den vollen Kristall die folgenden optischen Auswahlregeln für den Punkt Γ in der Brillouin-Zone [6] ohne Berücksichtigung des Spins:

Tabelle 2

Optische Auswahlregeln in Γ für den Kristall ohne Spin

	Γ_{1g}	Γ_{2g}	Γ_{1u}	Γ_{2u}
$\vec{E} \parallel \vec{a}, \vec{c}$	Γ_{2u}	Γ_{1u}	Γ_{2g}	Γ_{1g}
$\vec{E} \parallel \vec{b}$	Γ_{1u}	Γ_{2u}	Γ_{1g}	Γ_{2g}

Es gelten die gleichen Auswahlregeln für Dipolübergänge parallel zur $\vec{a}$ - und $\vec{c}$ -Achse, da die x- und z- Koordinaten auf gleiche Art durch alle Elemente der Punktgruppe transformiert werden.

Dies ist aber in starkem Widerspruch zur Anisotropie in den Reflexions- und im besonderen den Elektroreflexionsspektren, wo die Übergänge parallel $\vec{a}$ nur schwach erlaubt sind.

Der Widerspruch kann aufgelöst werden bei Beachtung der schwachen Wechselwirkung zwischen den Schichten. Zallen hat ausgeführt [1,2], daß diese Kopplung als kleine Störung der Schichtsymmetrie aufzufassen ist und daher die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Schicht bei den optischen Übergängen dominieren. Von den Symmetrien des Kristalls bleiben aber dann nur noch zwei übrig, die Identität E und die Gleitebene $\bar{2}b$. Eine geringe Verschiebung der Atomkoordinaten liefert jedoch zwei neue Symmetrieeoperationen:

Eine zweifache Schraubenachse $2c$ und eine Gleitebene $\bar{2}a$, die nicht in der Raumgruppe C_{2h}^5 des vollen Kristalls enthalten sind.

In Tab. 2 sind die aus den neuen irreduziblen Darstellungen ermittelten Auswahlregeln in Γ für die Symmetriegruppe der Schicht dargestellt.

Tabelle 3

Optische Auswahlregeln in Γ für eine einzelne Schicht ohne Spin

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
$\vec{E}II\vec{a}$	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1
$\vec{E}II\vec{c}$	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
$\vec{E}II\vec{b}$	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3

Die beiden neuen Symmetrieeoperationen bewirken nun, daß alle drei Koordinaten unterschiedlich transformiert werden. Es ergeben sich daher auch unterschiedliche Auswahlregeln für die drei Polarisierungen $\vec{E}II\vec{a}$, $II\vec{b}$ und $II\vec{c}$.

Infrarot- und Ramanspektren zeigen für Phononen die Dominanz der Schichtsymmetrie [2]. Die Auswahlregeln der Schicht bleiben also im Kristall nahezu erhalten. Die Interlayer-Wechselwirkung bewirkt lediglich, daß die entarteten Niveaus der beiden Schichten (Moleküle) der Einheitszelle schwach aufspalten.

Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den beobachteten elektronischen Anregungsspektren. Das relativ große Signal in Elektreflexion für ein Feld $\vec{E} \parallel \vec{b}$ zeigt allerdings, daß die Interlayer-Wechselwirkung nicht so schwach ist, daß von einer 2-dimensionalen Behandlung der As_2Se_3 - Kristalle ausgegangen werden kann. Die Bänder in der Umgebung des Gaps müßten deshalb auch in der Stapelrichtung Dispersion zeigen.

4.2. Bandstruktur von As_2Se_3

Zu einer "tight-binding"-Bandstrukturechnung hat Nagel [6] als Basis aus den atomaren 4s- und 4p-Funktionen der As- und Se-Atome Bloch-Wellen konstruiert. Die 4s- und 4p-Valenzorbitale der 20 Atome pro Einheitszelle führen zu einer Hamilton-Matrix H und einer Überlapp-Matrix S der Ordnung 80×80 .

Die Lösung der Säkulargleichung $|H - E \cdot S| = 0$ an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone liefert dann 80 Energiebänder von denen die 56 untersten besetzt sind.

Es treten drei Typen von Matrixelementen auf:

1) Überlappintegrale

$$\langle \alpha_{i,v}(\vec{r} - \vec{R}_e - \vec{\tau}_i) | \alpha_{j,v}(\vec{r} - \vec{\tau}_j) \rangle,$$

- 2) Wechselwirkungsintegrale zwischen Zuständen an verschiedenen Orten mit dem Kristallfeld an einem Ort

$$\langle \alpha_{i,v} (\vec{r} - \vec{R}_i) | V_j | \alpha_{j,v} (\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle ,$$

- 3) Wechselwirkungsintegrale zwischen Zuständen an einem Atomort mit dem Kristallfeld von verschiedenen Orten

$$\langle \alpha_{j,v} (\vec{r} - \vec{r}_j) | \sum_{k \neq j} V_K | \alpha_{j,v} (\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle .$$

Drei Zentren-Integrale wurden also vernachlässigt. In den Wellenfunktionen $\alpha_{i,v}$ bezeichnet v den s- oder p-Zustand des Atoms i .

In den Basisfunktionen wurden Wellenfunktionen der freien Atome verwendet, die zur Anpassung an den Kristall mit zwei Korrekturfaktoren versehen wurden:

- 1) Zur Berücksichtigung der Kontraktion der Atomfunktion durch Potentialüberlapp benachbarter Atome werden die Atomfunktionen mit einer Gaußfunktion $e^{-\alpha r^2}$ multipliziert.
- 2) Die Abschirmung des Kristallfeldes durch andere Elektronen wird durch einen konstanten Korrekturfaktor β berücksichtigt.

Die Werte α, β waren für alle Atome gleich, jedoch unterschiedlich für s- und p-Zustände. Diese vier Parameter wurden so gewählt, daß das Energie-Gap und die Zustandsdichte des Valerzbandes mit den experimentellen Daten übereinstimmen [3]. Die resultierende Bandstruktur ist in Abb. 20 dargestellt.

Wegen der großen Einheitszelle und der geringen Wechselwirkung zwischen Atomen in verschiedenen Einheitszellen sind die meisten Energiebänder erwartungsgemäß recht flach. So ist auch die Dispersion in Stapelrichtung (Δ -, A -, B -Achsen) gering.

Die Bandstruktur zeigt das erste direkte Gap im Zentrum der Brillouin-Zone. Das Leitungsband zeigt in der Schichtebene (A -, Σ -Achsen) von Γ ausgehend starke Dispersion und ist in Stapelrichtung längs der Δ -Achse sehr flach und schwach aufgespalten, ganz im Sinne der Erwartungen, die man für ein Schichtengitter hat. Unerwartet ist dagegen die relativ starke Dispersion entlang der Δ -Achse ($\Pi\bar{1}\bar{1}$) der obersten drei Valenzbänder, die durch starke Wechselwirkung zwischen Atomen verschiedener Schichten bedingt wird. Dabei sind neben Arsen p - vor allem Selen p - Zustände beteiligt [6]. Diese Bänder zeigen auch eine große Interlayer-Aufspaltung (~ 1 eV), die den Abstand benachbarter Bänder ($\sim 0,2$ eV) weit übersteigt.

Die zunächst angenommene Dominanz der Schichtsymmetrie gilt hier also nur noch mit Einschränkungen. Etwa $0,2$ eV unterhalb des direkten Gaps findet man ein indirektes Gap. Das Valenzband-Maximum liegt auf der A - oder der H -Achse.

Das Leitungsband-Minimum befindet sich in Γ mit Ausdehnung auf die Δ -Achse.

Drei verschiedene Gruppen von Valenzbändern können unterschieden werden:

- Zwischen -16 eV und -14 eV liegen 12 Bänder, die überwiegend von den $4s$ -Zuständen des Selen stammen.
- Darüber, zwischen -12 eV und -9 eV, liegen 8 Bänder, im wesentlichen aufgebaut von den $4s$ -Zuständen des Arsens.
- Die obersten 36 Valenzbänder zwischen -6 eV und 0 eV sind, wie die Leitungsbänder, überwiegend aus den $4p$ -Zuständen des Selen und Arsens aufgebaut. Hier sind nicht, wie früher in Analogie zum Selen angenommen [3,4,5,12], die obersten 12 Valenzbänder durch ein Gap als nicht bindende (lone-pair) Zustände des Selen von den $As-Se$ -bonding-Zuständen getrennt.

Überlapp und Mischung von lone-pair- und bonding-Zuständen haben drei Ursachen:

- 1) Wie in Molekularorbitalrechnungen von Chen [7] gezeigt, ist die Bindung, anders als in Se, in As_2Se_3 unsymmetrisch, da die 4p-Niveaus von As energetisch höher liegen als die von Se. Dies bewirkt eine unsymmetrische Aufspaltung in bonding- und antibonding-Zustände (Abb. 22), die die bonding-Zustände nahe dem Se 4p-Niveau bringt und damit den lone-pair-Elektronen überläßt.
- 2) Die starke Wechselwirkung zwischen den vielen gleichartigen Bindungen in der Einheitszelle hebt deren Entartung auf und verteilt die Zustände über einen großen Energiebereich, so daß sie mit den lone-pair-Zuständen überlappen und sich mit diesen mischen.
- 3) Die teilweise recht starke Wechselwirkung zwischen benachbarten Schichten, die schon zur relativ starken Dispersion der obersten Valenzbänder in Stapelrichtung führte, bewirkt eine Aufspaltung der Bänder, jetzt aber als eine Art bonding-antibonding-Aufspaltung der Bindung zwischen den Schichten. Hiervon werden vor allem die Se p-Zustände betroffen. Jeweils zwei der drei Se-Atome pro Molekül stehen nach oben und unten in Richtung zur nächsten Schicht etwas vor (Abb. 18) und spüren dadurch die Interlayer-Wechselwirkung am stärksten. Zur chemischen Bindung zwischen den Schichten trägt dies aber wenig bei, da bonding- und antibonding-Zustände besetzt sind. Es besteht also kein Widerspruch zur leichten Spaltbarkeit der Kristalle.

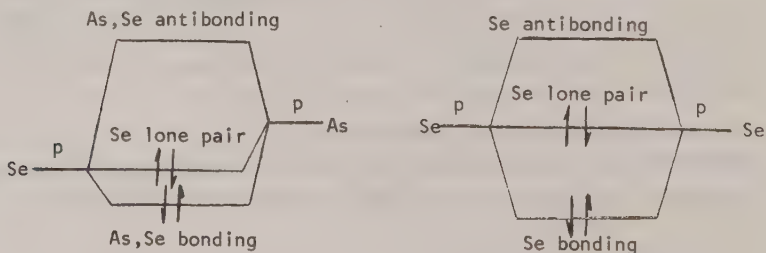


Abb. 21 : a) Bindung in As_2Se_3

b) Bindung in trigon. Se

Mit vernünftigen Variationen der freien Parameter läßt sich in der Bandstruktur kein Gap zwischen bonding- und lone-pair-Elektronen erreichen. Vor allem zeigt sich auch in den ϵ_2 - Spektren keine Struktur, die ein solches Gap anzunehmen gestattet. Die optischen Spektren sind vielmehr in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der hier gezeigten Bandstruktur [2,5,8].

Damit muß davon ausgegangen werden, daß es in As_2Se_3 , im Unterschied zu Selen, kein separates Band von lone-pair-Elektronen gibt.

4.2.1. Optische Übergänge in Γ

Die Bandstruktur zeigt das Leitungsbandminimum in Γ mit wenig Dispersion entlang der Δ -Achse. Die Valenzbandmaxima sind ebenfalls breit und liegen energetisch wenig verschieden auf der Λ - und H-Achse, so daß indirekte Übergänge von Λ und H nach Γ möglich sind.

Wegen der großen Ausdehnung von Ausgangs- und Endzustand in der Brillouin-Zone, macht eine große Zustandsdichte starke indirekte Übergänge möglich, so daß hohe Absorptionskonstanten auftreten können.

Zallem [11] hält ein indirektes Gap mit Absorptionskonstanten von 600 cm^{-1} nicht für möglich und ordnet die bei 2 eV einsetzende Absorption einem direkt verbotenen Übergang zu. Hierbei stützt er seine Schlußfolgerung auf die Kurvenform seiner Absorptionsmessungen. Die Form der Absorptionskurve ist jedoch nicht sehr typisch, da sie sich bei indirekten Übergängen stark ändert, wenn die Elektron-Loch-Wechselwirkung eine Rolle spielt [36].

Wenn auch die Genauigkeit der Bandstruktur nicht ausreichen mag, um ein indirektes Gap eindeutig zu belegen, so zeigen doch die Elektroabsorptionsmessungen dieser Arbeit (Abb. 6), daß es sich mit großer Wahrscheinlichkeit, in Übereinstimmung mit der Bandstruktur, um ein indirektes Gap handelt.

Daß hohe Absorptionskonstanten auch für ein indirektes Gap möglich sind, zeigt das indirekte Gap von Se [34,36,37]. As_2Se_3 hat sicherlich noch eine höhere Zustandsdichte am Bandrand als Selen.

Nach der Bandstruktur liegt das erste direkte Gap in Γ bei 2,15 eV in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Schwelle bei 2,2 eV in Absorptionsmessungen und den ersten Strukturen im ϵ_2 - Spektrum. Alle direkten Übergänge bis 3 eV sollten nach der Bandstruktur in Γ stattfinden, so daß die beobachteten Elektromodulationsspektren an Übergängen in Γ zu diskutieren sind. Die Interpretation wird dadurch stark vereinfacht. Details der Bänder in Γ sind schematisch in Abb. 22 dargestellt.

Durch Interlayer- und Spin-Bahn-Wechselwirkung werden die Energieniveaus der einzelnen Schicht aufgespalten. Die eingezeichneten Pfeile kennzeichnen die erlaubten Übergänge. Abb. 22a) zeigt für die Polarisation $\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ drei verschiedene Übergänge:

$$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4 \text{ (II}\vec{c}\text{)}, \Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4 \text{ (II}\vec{b}\text{)}, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4 \text{ (II}\vec{a}\text{)}$$

Die Entartung der Zustände beider Schichten in der Einheitszelle wird durch Interlayer-Wechselwirkung aufgehoben. Dabei spalten die obersten Valenzbänder Γ_4 und Γ_3 mit mehr als 1 eV am stärksten auf. Die Aufspaltung der anderen Valenzbänder Γ_1 und Γ_2 ist geringer.

Durch die Kristallsymmetrie (Abb. 22 b) werden auch die gestrichelt eingezeichneten Übergänge erlaubt, die bei Dominanz der Schichtsymmetrie verboten sind. Zwischen $\vec{a}$ - und $\vec{c}$ -Polarisation gibt es jetzt keine unterschiedlichen Auswahlregeln mehr, was im Gegensatz zu den optischen Spektren steht.

Wird noch die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt (Abb. 22 c), so spaltet jedes Niveau noch einmal auf. Im Leitungsband kann die Spin-Bahn-Aufspaltung der Bänder durchaus die Aufspaltung durch Interlayer-Wechselwirkung erreichen, so daß man diese Aufspaltung eigentlich nicht mehr nach den einzelnen Wechsel-

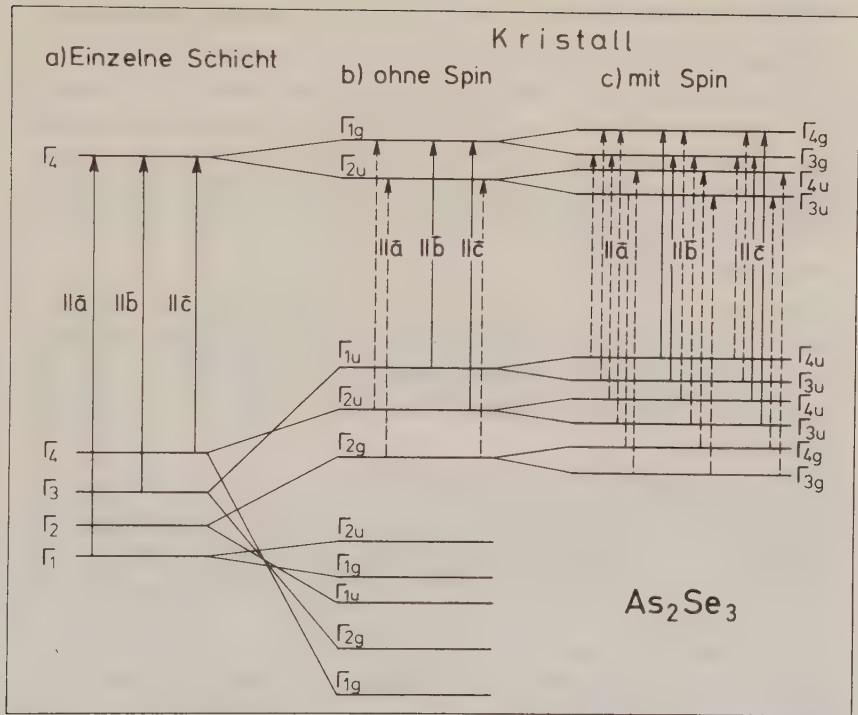


Abb.22: Termschema in Γ , wie es sich aus der Bandstruktur und den Auswahlregeln ergibt. Die durchgezogenen Pfeile geben die aus der Schichtsymmetrie erlaubten Übergänge an, während die gestrichelten Pfeile die aus der Kristallsymmetrie erlaubten Übergänge angeben.

wirkungen auftrennen kann. Es soll aber im Folgenden der Einfachheit halber so weitergeführt werden. Übergänge bis ca. 2,5 eV, die für die Schichtsymmetrie erlaubt sind, sind durchgezogen eingezeichnet. Die nach der Symmetrie des gesamten Kristalls erlaubten Übergänge sind wieder gestrichelt dargestellt.

Ingesamt sind in dem betrachteten Energiebereich je sechs Übergänge parallel $\vec{b}$ und parallel $\vec{a}, \vec{c}$ zu erwarten. Übergänge für $\vec{E}II\vec{a}$ werden aber wegen des Einflusses der Schichtsymmetrie nahezu verboten sein. Die Energie-Differenz der Übergänge $\vec{E}II\vec{b}$ und $\vec{E}II\vec{c}$ liefert die Spin-Bahn-Aufspaltung der einzelnen Niveaus und die Interlayer-Aufspaltung des Leitungsbandes in Γ .

Exakte Werte der Interlayer-Aufspaltung können der vorliegenden Bandstrukturrechnung nicht entnommen werden. Ebenso liefert sie nicht die Energie der Spin-Bahn-Aufspaltung und die genaue Termfolge, so daß diese Daten das Experiment liefern muß.

In dem folgenden Vergleich der Meßergebnisse mit der Bandstruktur soll versucht werden, eine Zuordnung der Elektroabsorptions- und der $\Delta\epsilon_2$ - Strukturen zur Bandstruktur zu finden und so die gesuchten Energien zu ermitteln.

4.3. Vergleich der Meßergebnisse mit der Bandstruktur

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, zeigt die Bandstruktur im Energiebereich zwischen 2,2 eV und 2,6 eV 12 verschiedene Übergänge bei $\vec{E}II\vec{c}$ und $\vec{E}II\vec{b}$, die mehr oder weniger stark, entsprechend den Auswahlregeln (ob in Kristallsymmetrie oder Schichtsymmetrie erlaubt) und ihrer Empfindlichkeit bezüglich einer Störung durch ein elektrisches Feld, in den jeweiligen $\Delta\epsilon_2$ - Spektren zu finden sein müßten. Da diese Übergänge teilweise so nahe beieinander liegen, daß die $\Delta\epsilon_2$ - Spektren sich überlagern, läßt die Zuordnung der $\Delta\epsilon_2$ - Peaks mehrere Möglichkeiten offen.

Die Zahl der Möglichkeiten kann aber eingeschränkt werden, wenn auch die Elektroabsorptionsspektren, die die Aufspaltung des untersten Leitungsbandes in Γ liefern, mit einbezogen werden.

So wird zunächst eine Zuordnung der $\Delta\alpha$ - Spektren zur Bandstruktur vorgenommen.

4.3.1. Zuordnung der $\Delta\alpha$ - Strukturen

Unter Beteiligung von Phononen sind Übergänge aus dem durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen obersten Valenzband in alle Terme des untersten vierfach aufgespaltenen Leitungsbandes möglich.

Ein Problem ergibt sich daraus, daß die Strukturen des $\Delta\alpha$ - Spektrums sowohl von verschiedenen elektronischen Übergängen als auch von ebenfalls beteiligten Phononen stammen können.

Für $\vec{\Gamma}II\vec{a}$ scheint der erste indirekte Übergang um 7 meV höher zu liegen, als in $\vec{\Gamma}II\vec{c}$ (Abb. 3). Die genaue Betrachtung zeigt aber, daß auch in $\vec{\Gamma}II\vec{a}$ bei der gleichen Energie wie in $\vec{\Gamma}II\vec{c}$ bei 2,002 eV eine schwache Struktur zu finden ist, die auch in anderen Messungen bestätigt werden konnte. Die Feinstruktur des ersten Peaks in Elektroabsorption wird Phononen zugeschrieben. Mit der aus der Temperatur-Abhängigkeit der Elektroabsorption abgeschätzten Phononenenergie von etwa 10 meV (Abb. 6) ergibt sich für das erste indirekte Gap eine Energie von 1,992 eV.

Der dann folgende Peak b wird dem Übergang vom obersten Valenzband in das zweite Leitungsband (Γ_{4u}) zugeordnet. Die zweite positive Struktur d,e zeigt die gleiche Form und Aufspaltung wie die erste Struktur a,b. Diese Übergänge werden dem gleichen Ausgangszustand zugeschrieben, führen aber in die beiden oberen Leitungsbander.

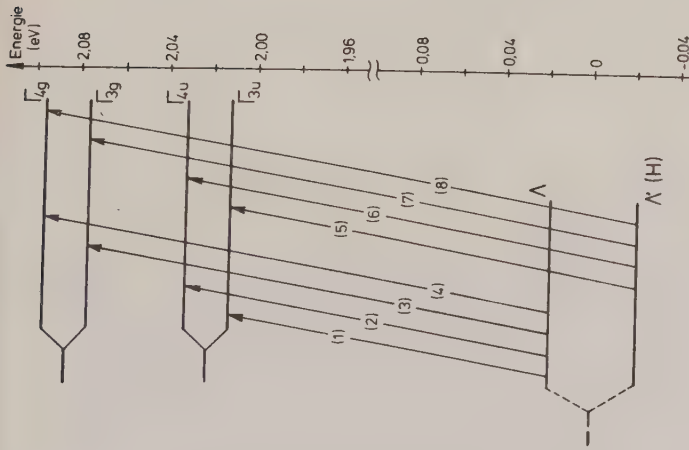
Mit Energien von 2,066 eV und 2,086 eV liefern diese Übergänge für die Interlayer-Aufspaltung des untersten Leitungsbandes in Γ eine Energie von 64 meV und eine Spin-Bahn-Aufspaltung von jeweils etwa 20 meV. Diese Energie liegt in der Größenordnung der Phononenenergien. Die Identifikation der Aufspaltung von 20 meV als Aufspaltung im Leitungsband stützt sich vor allem darauf, daß diese Energie auch in Elektroreflexion auftritt, wo keine Phononen beteiligt sind.

Jeweils um 40 meV zu höherer Energie verschoben, wiederholen sich diese Übergänge, die einem zweiten Term des Valenzbandes zugeordnet werden. Dies kann ein durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltener Term sein (etwa 40 meV ist die entsprechende Aufspaltung im Valenzband von Se [39]), es ist aber auch nicht auszuschließen, daß es ein Valenzband an einem anderen Punkt der Brillouin-Zone ist. Nach der Bandstruktur sind die Maxima auf den H- und Λ -Achsen nahezu entartet.

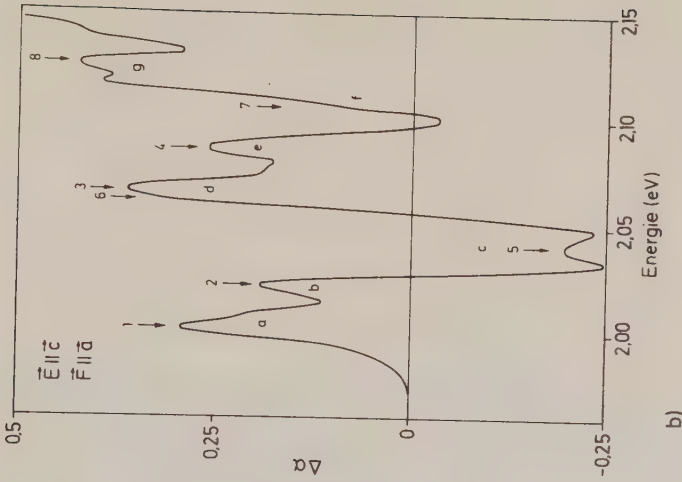
Es zeigen sich damit insgesamt 8 indirekte Übergänge im Energiebereich zwischen 2,0 eV und 2,12 eV. Abb. 23 zeigt die gefundenen Übergänge a) im Termschema dargestellt und b) im Spektrum für $\vec{E}II\vec{c}$, $\vec{F}II\vec{a}$ durch Pfeile gekennzeichnet.

4.3.2. Zuordnung der $\Delta\epsilon_2$ - Strukturen

Das Termschema (Abb. 22) zeigt in Γ pro Kristallrichtung jeweils 6 in Kristallsymmetrie erlaubte direkte Übergänge im Energiebereich zwischen 2,2 eV und 2,5 eV. Die wegen Dominanz der Schichtsymmetrie schwachen Übergänge parallel $\vec{a}$ werden nicht weiter betrachtet. Sie sollten entsprechend der Kristallsymmetrie bei den gleichen Energien liegen wie parallel $\vec{c}$ und liefern somit keine neuen Ergebnisse. Die Spektren waren aber zu schwach, um die energetische Lage zu bestimmen.



a)



b)

Abb. 23: a) Termschema der indirekten Übergänge von Λ (oder H) nach Γ , wie es sich aus den Elektroabsorptionsspektren ergibt. b) Pfeile kennzeichnen im $\Delta\alpha$ -Spektrum die zugeordneten Übergänge.

Für $\vec{E}II\vec{c}$ und $\vec{E}II\vec{b}$ wirkt sich die Schichtsymmetrie weniger stark aus. Die beteiligten Valenzbänder r_{1u} und r_{2u} sind über starke Interlayer-Wechselwirkung (≈ 1 eV) aus den Molekülzuständen r_4 und r_3 entstanden. Die ersten vier Valenzbänder liegen, wie die optischen Spektren zeigen, sehr nahe beieinander. Die Aufspaltung der Bänder r_{1u} und r_{2u} durch Spin-Bahn-Wechselwirkung und ihr Abstand sind sehr ähnlich, so daß die vier Zustände sicherlich entsprechend der Kristallsymmetrie gemischt werden. Die Mischung der eng benachbarten Zustände kann über das elektrische Feld beeinflußt werden, so daß Übergänge durch das Feld auch verstärkt werden können. So sollten alle 12 Übergänge für $\vec{E}II\vec{c}$ und $\vec{E}II\vec{b}$ in den $\Delta\epsilon_2$ - Spektren zu finden sein, wobei die nach der Schichtsymmetrie erlaubten Übergänge etwas stärker auftreten können.

Mit diesen Überlegungen und mit Hilfe der in Elektroabsorption gefundenen Aufspaltung des untersten Leitungsbandes in r wurde die in Abb. 24 a,b) dargestellte Zuordnung der Übergänge $\vec{E}II\vec{c}$ und $\vec{E}II\vec{b}$ vorgenommen.

Die Übergänge sind in energetischem Maßstab im Termschema eingezeichnet und in den zugehörigen $\Delta\epsilon_2$ - Spektren $\vec{E}II\vec{c}$, $\vec{F}II\vec{c}$ und $\vec{E}II\vec{b}$, $\vec{F}II\vec{b}$ durch Pfeile gekennzeichnet.

4.3.2.1. Übergänge für $\vec{E}II\vec{c}$

Der erste direkte Übergang $r_{4u} \rightarrow r_{3g}$ wird durch das elektrische Feld verschoben und liefert damit im Nulldurchgang von Peak A (Abb. 17a und 24a) eine Energie von 2,193 eV für das erste direkte Gap ($\vec{E}II\vec{c}$). Der Übergang $r_{3u} \rightarrow r_{4g}$ wird dem ersten Maximum bei 2,252 eV zugeordnet, da dieses Maximum mit dem Feld in Richtung parallel $\vec{c}$ herauswächst, d.h. durch das elektrische Feld stärker wird. Damit ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung des obersten Valenzbandes von 39 meV.

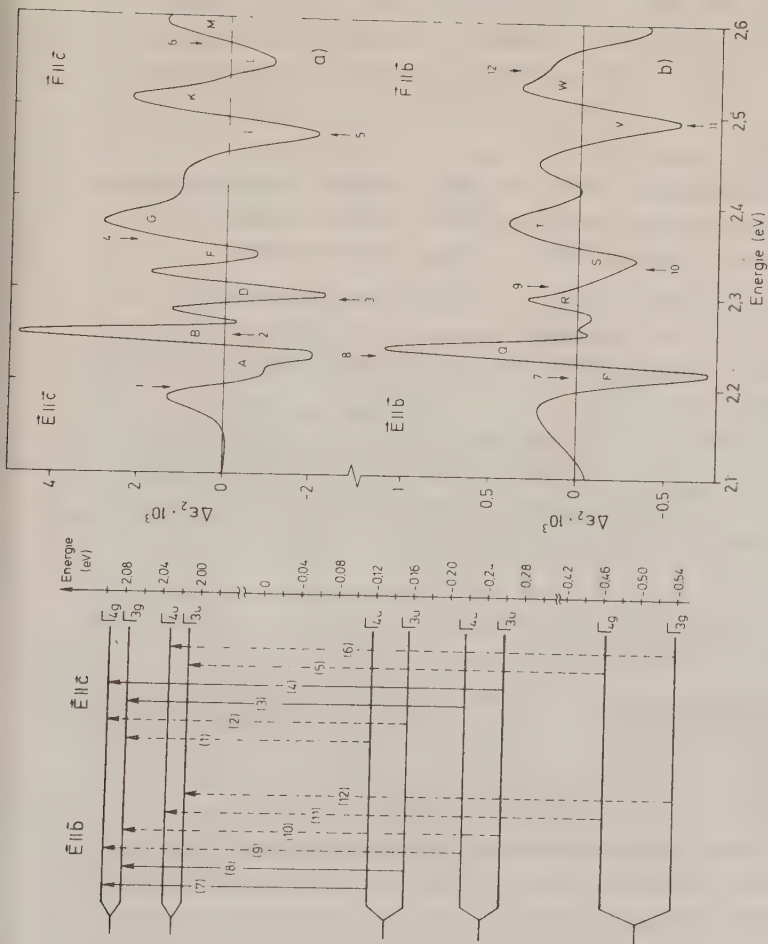


Abb. 24: Termschema von As_2Se_3 in Γ , wie es sich aus den $\Delta\epsilon_2$ -Spektren in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln und der Bandstruktur ergibt. Die zugeordneten Übergänge sind in den $\Delta\epsilon_2$ -Spektren durch Pfeile gekennzeichnet.

Die beiden nächsten Übergänge $\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{3g}$ und $\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{4g}$ sind auch für die Symmetrie der Schicht erlaubt und werden den starken Strukturen C) und D) zugeordnet, wobei der Übergang $\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{3g}$ gedämpft wird und im Minimum bei 2,293 eV liegt. Der Übergang $\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{4g}$ wird aber verschoben und erfährt eine Zumischung, so daß er dem Nulldurchgang der Struktur F,G bei 2,354 eV zugeordnet wird. Damit ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung des zweiten Valenzbandes von 41 meV und eine Lage von 101 meV unterhalb des ersten Valenzbandes.

Die Verschiebung des ersten und des vierten Leitungsbandes durch das elektrische Feld mag daher rühren, daß es die Zustände mischt und daher die Bänder sich abstoßen.

Die wieder etwas schwächer zu erwartenden Übergänge $\Gamma_{4g} \rightarrow \Gamma_{3u}$ und $\Gamma_{3g} \rightarrow \Gamma_{4u}$ in das unterste Leitungsband werden den Strukturen I und L,M zugeordnet. Hier zeigt die "Dämpfungsstruktur" I eine Energie von 2,474 eV für $\Gamma_{4g} \rightarrow \Gamma_{3u}$ und die "Verschiebungsstruktur" L,M eine Energie von 2,570 eV für den Übergang $\Gamma_{4g} \rightarrow \Gamma_{3u}$, so daß damit eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 76 meV für das dritte Valenzband, das 262,5 meV unterhalb des zweiten liegt, gegeben ist.

4.3.2.2. Übergänge für $\vec{E}II\vec{b}$

Da an den Übergängen $\vec{E}II\vec{b}$ die gleichen Valenz- und Leitungsbander wie für $\vec{E}II\vec{c}$ beteiligt sind, wenn auch in anderer Kombination, lassen sich die Übergangsenergien für $\vec{E}II\vec{b}$ aus den Energien der Übergänge $\vec{E}II\vec{c}$ angeben. Damit kann eine Übereinstimmung der berechneten Übergangsenergien $\vec{E}II\vec{b}$ mit dem Spektrum $\vec{E}II\vec{b}$ eine Bestätigung der gefundenen Zuordnung liefern (Abb. 17b und 24b):

In $\vec{E}II\vec{b}$ sind die ersten beiden Übergänge durch die Schichtsymmetrie erlaubt, sollten also stärker als die übrigen auftreten. Dies wird auch im Spektrum $\vec{E}II\vec{b}$, $\vec{F}II\vec{b}$ bestätigt.

Die Übergänge $\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{4g}$ und $\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{3g}$ liegen bei 2,213 eV und

bei 2,232 eV. Dies paßt gut zu den $\Delta\epsilon_2$ - Spektren, wenn die Kurvenform berücksichtigt wird.

Von den folgenden schwächeren Übergängen $\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{4g}$ und $\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{3g}$ bei 2,313 eV und 2,334 eV kann der letztere gut durch das Spektrum bestätigt werden, während der 2,313 eV - Übergang insbesondere bei $\vec{E}||b$, $\vec{F}||b$ vom vorhergehenden starken Peak R überlagert wird und deshalb nicht deutlich aufgelöst werden kann.

Von den beiden letzten Übergängen $\Gamma_{4g} \rightarrow \Gamma_{4u}$ und $\Gamma_{3g} \rightarrow \Gamma_{3u}$ bei 2,494 eV und 2,550 eV wird der erste im Spektrum sehr gut bestätigt, während der 2,550 eV - Übergang nur als Schulter im Peak W angedeutet ist.

4.3.3. Weitere Zuordnungsmöglichkeiten

Die im vorhergehenden Abschnitt 4.3.2. gefundene Zuordnung der Elektromodulationsspektren zur Bandstruktur kann wegen einer Anzahl von Unsicherheitsfaktoren noch nicht als ausschließliche Möglichkeit angesehen werden. So ist es unter anderem wegen der unzulänglichen Auflösung des Monochromators nicht möglich, Phononenstrukturen eindeutig zu identifizieren und somit anhand von Phononenenergien das indirekte Gap energetisch exakt zu bestimmen. Außerdem sollte der These von Zallen Rechnung getragen werden, daß der erste Übergang nicht indirekt, sondern direkt verboten anzunehmen ist (etwa $\Gamma_{4u,3u} \rightarrow \Gamma_{4u,3u}$, der wegen der Inversionssymmetrie verboten ist).

Auch die Genauigkeit der Bandstrukturrechnung läßt noch Energieverschiebungen zu und erlaubt Vertauschungen der Termfolge der Zustände. Die größere Wahrscheinlichkeit spricht aber für die dargestellte Termfolge, da in der Regel die ungeraden Terme energetisch niedriger liegen als die geraden Terme [40].

Im Folgenden sind weitere Zuordnungsmöglichkeiten diskutiert:

- 1) Die Termfolge sei wie in Abb. 22, der erste Übergang bei 2,0 eV aber direkt verboten. Dies bedeutet, daß bei vorgegebener Bandstruktur etwa 200 meV unterhalb, nahe 1,8 eV, noch ein indirekter Übergang liegen müßte. Die direkten Übergänge würden energetisch nicht verändert, wenn das zweite Leitungsband um etwa 130 meV nach oben und das dritte Valenzband um ca. 120 meV gegenüber der im vorigen Abschnitt gewählten Zuordnung nach unten rücken. Das ergibt eine Interlayer-Aufspaltung des Leitungsbandes von 193 meV und ein Abstand des dritten Leitungsbandes vom zweiten von 381 meV. Diese Energien weichen stark von der gerechneten Bandstruktur ab.

Gegen diese Zuordnung sprechen 2 Gründe:

- a) Bei ca. 1,8 eV (bei $T = 7$ K) konnte kein Übergang in Elektroabsorption beobachtet werden. Die Zuordnung läßt sich jetzt also nur noch halten, wenn man annimmt, daß As_2Se_3 kein indirektes Gap hat. im Gegensatz zum Ergebnis der Bandstrukturechnung.
 - b) Die Temperaturabhängigkeit der Elektroabsorption zeigt eine asymmetrische Verbreiterung und eine bei $T = 50$ K auftretende Schulter (Abb. 6), die nicht durch thermische Verbreiterung entstehen kann. Dieser mit wachsender Temperatur auftretende Übergang ist kaum anders als durch einen indirekten Übergang erklärbar.
- 2) Eine Spin-Bahn-Aufspaltung des ersten Leitungsbandes von 20 meV und des zweiten von 14 meV aber sonst ähnlichen Energien und der gleichen Termfolge wie in Abb. 22 läßt eine Zuordnung zu, die gut mit den gemessenen Spektren vereinbar ist. Diese Möglichkeit kann nur durch bessere spektrale Auflösung im Experiment ausgeschlossen werden.

- 3) Eine Vertauschung der beiden Leitungsbandterme Γ_{1g} und Γ_{2u} unter Beibehaltung der Übergangsenergien würde an den energetischen Abständen der Bänder gegenüber Abb.24 nur den Abstand der Valenzbänder Γ_{2g} und Γ_{2u} auf ca. 134 meV gegenüber 262,5 meV verringern und somit eine Termfolge liefern, die eine gute Übereinstimmung von Bandstruktur und gemessenen Spektren darstellt. Gegen eine Vertauschung spricht allerdings die größere Wahrscheinlichkeit des energetisch höher liegenden geraden Terms gegenüber dem ungeraden.
- 4) Weitere Änderungen der Termfolge durch Vertauschen einzelner oder mehrerer Spin-Bahn aufgespaltener Terme liefern Übergangsenergien einzelner Übergänge, die nicht gleichzeitig mit den Spektren $\vec{E}_{II\vec{c}}$ und $\vec{E}_{II\vec{b}}$ vereinbar sind. Diese Möglichkeit ist also auszuschließen.

Neben der gegebenen Zuordnung sind also nur die Fälle 2) und 3) echte Alternativen. Sie betreffen aber nur die Details der Termfolge, ändern jedoch nichts an den wesentlichen Zügen der Zuordnung.

4.3.4. Zusammenfassende Darstellung der gefundenen Übergänge

Die Betrachtung der verschiedenen Zuordnungsmöglichkeiten zeigt, daß die in Abschnitt 4.3.1. und 4.3.2. gefundene Zuordnung der optischen Übergänge die beste Übereinstimmung der Bandstruktur mit den Meßergebnissen darstellt.

In Tabelle 2 sind die Energien der indirekten und direkten Übergänge $\vec{E}_{II\vec{b}}$ und $\vec{E}_{II\vec{c}}$ bis 2,6 eV angegeben.

Tabelle 4

Aus den Elektromodulationsmessungen ermittelte indirekte und direkte optische Übergänge für As_2Se_3 - Einkristalle bei $T = 7 \text{ K}$ bzw. $T = 12 \text{ K}$ ($\hbar\omega$ = Elektron. Anreg.-Energie, $\hbar\omega_p$ = Phononenenergie)

Indirekte Übergänge			Direkte Übergänge			
Übergang nach Bandstr.	Kennz. in Abb.24	Energie $\hbar\omega + \hbar\omega_p$ in eV	Übergang nach Bandstr.	Kennz. in Abb.25	Polarisation	Energie $\hbar\omega$ in eV
$\Lambda \rightarrow \Gamma_{3g}$	(1)	2,002	$\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{3g}$	(1)	$\text{II}\vec{\text{C}}$	2,193
$\Lambda \rightarrow \Gamma_{4g}$	(2)	2,022	$\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{4g}$	(7)	$\text{II}\vec{\text{b}}$	2,213
$\Lambda' \rightarrow \Gamma_{3g}$	(5)	2,042	$\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{3g}$	(8)	$\text{II}\vec{\text{b}}$	2,232
$\Lambda' \rightarrow \Gamma_{4g}$	(6)	2,062	$\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{4g}$	(2)	$\text{II}\vec{\text{C}}$	2,252
$\Lambda \rightarrow \Gamma_{3g}$	(3)	2,066	$\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{3g}$	(3)	$\text{II}\vec{\text{C}}$	2,293
$\Lambda \rightarrow \Gamma_{4g}$	(4)	2,086	$\Gamma_{4u} \rightarrow \Gamma_{4g}$	(9)	$\text{II}\vec{\text{b}}$	2,313
$\Lambda' \rightarrow \Gamma_{3g}$	(7)	2,106	$\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{3g}$	(10)	$\text{II}\vec{\text{b}}$	2,334
$\Lambda \rightarrow \Gamma_{4g}$	(8)	2,126	$\Gamma_{3u} \rightarrow \Gamma_{4g}$	(4)	$\text{II}\vec{\text{C}}$	2,354
			$\Gamma_{4g} \rightarrow \Gamma_{3u}$	(5)	$\text{II}\vec{\text{C}}$	2,474
			$\Gamma_{4g} \rightarrow \Gamma_{4u}$	(11)	$\text{II}\vec{\text{b}}$	2,494
			$\Gamma_{3g} \rightarrow \Gamma_{3u}$	(12)	$\text{II}\vec{\text{b}}$	2,550
			$\Gamma_{3g} \rightarrow \Gamma_{4u}$	(6)	$\text{II}\vec{\text{C}}$	2,570

Geringe Änderungen der Übergangsenergien scheinen unter Berücksichtigung des spektralen Auflösungsvermögens in den Experimenten durchaus möglich, zumal erst höchstauflösende Elektroabsorptionsmessungen genaue Identifikationen der bei den indirekten Übergängen beteiligten Phononen zulassen und so diese Übergänge endgültig sichern.

Für eine Bestätigung der Zuordnung der direkten Übergänge zur Bandstruktur sind ebenfalls spektral höher auflösende und empfindlichere Elektroreflexions-Messungen, insbesondere für $\vec{E}||\vec{a}$ bei tiefen Temperaturen wünschenswert.

5. Schlußfolgerung

Die hier dargestellten Ergebnisse und ihre Interpretation mit Hilfe einer Bandstrukturechnung bestätigen die bereits früher angenommene Dominanz der Schichtsymmetrie in den physikalischen Eigenschaften von As_2Se_3 . Stütze für diese Annahme waren bisher hauptsächlich Untersuchungen der Phononenspektren [2] und der optischen Anregungen [1,6,8]. Man kann also im Falle des As_2Se_3 - Kristalls mit gutem Grund Parallelen zu Molekülkristallen ziehen.

Die Bandstruktur von Nagel [6] ließ jedoch darüberhinaus vermuten, daß vor allem im Bereich des Bandgaps die Wechselwirkung zwischen den Schichten eine wesentliche Rolle spielt, die es gerade bei interessanten Details, wie etwa der Dispersion der Bänder nicht erlaubt, diese Wechselwirkung lediglich als eine Korrektur zur kovalenten Bindung innerhalb der Schicht zu betrachten.

Diese Vermutung wird durch die Modulations-Spektren ebenfalls bestätigt.

Im Einzelnen lassen sich folgende Aussagen machen:

- a) Reflexionsspektren parallel zur Schicht zeigen in der Nähe des Bandgaps übereinstimmend mit den Übergangsverböten der Schichtsymmetrie für $\vec{E} \parallel \vec{a}$ keine Struktur. In den besser auflösenden Elektroreflexionsspektren wird das Übergangsverbot für $\vec{E} \parallel \vec{a}$ bestätigt.
- b) Die Bandstrukturechnung zeigt, daß auch parallel zur Stapelrichtung der Schichten eine beachtliche Dispersion der oberen Valenzbänder auftritt, die von einer starken Interlayer-Wechselwirkung einzelner Zustände herrührt. Diese Dispersion der Valenzbänder in Stapelrichtung ist in Übereinstimmung mit der geringen Abhängigkeit des Elektroreflexionssignals von der Orientierung des elektrischen Feldes $\vec{E} \parallel \vec{b}$ und $\vec{E} \perp \vec{b}$.

- c) Die starke Interlayer-Aufspaltung in den obersten Valenzbändern führt zu einer Mischung dieser Zustände untereinander, entsprechend der Symmetrie des Kristalls. Die Symmetrie der Schicht dominiert hier nicht. Das für die Schichtsymmetrie spezifische Übergangsverbot für $\vec{E} \parallel \vec{a}$ bleibt nur deshalb erhalten, weil kaum Anteile der tiefer liegenden Γ_1 - Bänder zugemischt werden, aus denen Übergänge in Schichtsymmetrie erlaubt sind. Auch das ist in Übereinstimmung mit der Bandstruktur, die für das tiefer liegende Γ_1 - Valenzband nur eine geringe Interlayer-Aufspaltung zeigt. Hier wird die Dominanz der Schichtsymmetrie also nur vorgetäuscht durch die spezielle Reihenfolge der Bänder in Γ .
- d) Details der Bandstruktur, wie die Termfolge der Valenzbänder in Γ und die daraus resultierenden optischen Übergänge werden durch die Elektroreflexionsspektren so gut bestätigt, daß auch anderen Aussagen der Bandstrukturrechnung Vertrauen entgegengebracht werden kann. Dies sollte vor allem für die weit weniger detaillierte Aussage gelten, daß es bei As_2Se_3 keine separaten lone-pair-Bänder wie bei Selen gibt. Zweifel an einem Gap zwischen Se-lone-pair-Bändern und den Bändern aus den bonding-Zuständen der kovalenten Bindung ergaben sich bereits aus den optischen Spektren [6].
- e) Im Detail liefern Elektromodulationsmessungen ein indirektes Gap bei 1,992 eV und ein direktes Gap bei 2,193 eV in Γ . Das beteiligte Leitungsband ist durch schwache Interlayer-Wechselwirkung nur etwa 60 meV aufgespalten. Die Spin-Bahn-Aufspaltung im Leitungsband beträgt etwa 20 meV. Im Valenzband ist dagegen wegen der hier starken Schicht-Schicht-Wechselwirkung die Interlayer-Aufspaltung zum Teil mit über 1 eV wesentlich größer. Die Spin-Bahn-Aufspaltungen liegen um 40 meV für die obersten Valenzbänder, tiefer liegende Valenzbänder sind etwas stärker aufgespalten.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Professor Dr. G. Weiser, der durch lebhaftes Interesse und zahlreiche klärende Diskussionen und wichtige Hinweise die Durchführung dieser Arbeit wesentlich gefördert hat.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dipl. Phys. S. Nagel, dessen Bandstrukturechnungen neben erläuternden Hinweisen sehr zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse beigetragen haben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. ZALLEN and D.F. BLOSSEY in P.A. Lee, Properties of Compounds with Layered Structures, Reidel Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1975)
- [2] R. ZALLEN, M.L. SLADE, and A.T. WARD, Phys. Rev. B 3, 4257 (1971)
- [3] S.G. BISHOP and N.J. SHEVCHIK, Phys. Rev. B 12, 1567 (1975)
- [4] D.W. BULLETT, Phys. Rev. B 14, 1683 (1976)
- [5] R.E. DREWS, R.L. EMERALD, M.L. SLADE, and R. ZALLEN, Solid State Commun. 10, 293 (1972)
- [6] H.L. ALTHAUS, G. WEISER, and S. NAGEL, Phys. Stat. Sol. (b) 87, 117 (1978)
- [7] INAN CHEN, Phys. Rev. B 8, 1440 (1973)
- [8] H.L. ALTHAUS, Diplomarbeit, Marburg (1975)
- [9] A.A. VAIPOLIN, Kristallografiya 10, 596 (1965); Sov. Phys.-Cryst. 10, 509 (1966)
- [10] D. TREACY, P.C. TAYLOR, Phys. Rev. B 11, 2941 (1975)
- [11] R. ZALLEN, R.E. DREWS, R.L. EMERALD and M.L. SLADE, Phys. Rev. Lett. 26, 1564 (1971)
- [12] M. KASTNER, Phys. Rev. Lett. 28, 355 (1972)
- [13] B.L. EVANS and P.A. YOUNG, Proc. R. Soc. A 297, 293 (1967)
- [14] R.F. SHAW, W.Y. LIANG, and A.D. YOFFE, Journ. Non-Cryst. Solids 4, 29 (1970)

- [15] B.T. KOLOMIETS, T.F. MAZETS, SH.SH. SARSEMBINOV, and SH.M. EFENDIEV, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 1010 (1972)
- [16] R.S. SUSSMAN, I.G. AUSTIN, and T.M. SEARLE, J. Phys. C 8, L 564 (1975)
- [17] B.T. KOLOMIETS, T.F. MAZETS, SH.SH. SARSEMBINOV, A.R. LUSIS, and YU.L. LAGZDONS, Fiz. Tekh. Poluprov. 5, 2301 (1971); Sov. Phys. Semicond. 5, 2012 (1972)
- [18] B.T. KOLOMIETS, T.F. MAZETS, S.K. PAVLOV, and SH.SH. SARSEMBINOV, Fiz. Tekh. Poluprov. 9, 710 (1975); Sov. Phys. Semicond. 9, 465 (1975)
- [19] P.P. RYMKEVICH, P.G. MASLOV, N.M. ZAITSEV, KHOANG VAN PAO, and VU SUAN BAN, Fiz. Tekh. Poluprov. 9 2171 (1975); Sov. Phys. Semicond. 9, 1411 (1976)
- [20] A.I. GUBANOV and S.M. DUNAEVSKII, Fiz. Tekh. Poluprov. 8, 716 (1974); Sov. Phys. Semicond. 8, 457 (1974)
- [21] A.I. GUBANOV and S.M. DUNAEVSKII, Fiz. Tekh. Poluprov. 8, 1216 (1974); Sov. Phys. Semicond. 8, 789 (1974)
- [22] D.F. BLOSSEY, Phys. Rev. B 3, 1382 (1971)
- [23] B.O. SERAPHIN and N. BOTTKA, Phys. Rev. 145, 628 (1966)
- [24] B.O. SERAPHIN in R.K. Willardson and Albert C. Beer, Semiconductors and Semimetals Vol. 9, S. 1, Academic Press, New York, London (1972)
- [25] D.E. ASPNES and N. BOTTKA in R.K. Willardson and Albert C. Beer, Semiconductors and Semimetals Vol. 9, S. 457, Academic Press, New York, London (1972)

- [26] D.F. BLOSSEY and P. HANDLER in R.K. Willardson and Albert C. Beer, Semiconductors and Semimetals Vol. 9, S. 257, Academic Press, New York, London (1972)
- [27] M. CARDONA, K.L. SHAKLEE, F.H. POLLAK, Phys. Rev. 154, 696 (1967)
- [28] H. MEINHOLD, Dissertation, Marburg (1975)
- [29] BORN and WOLF, Principles of Optics, Pergamon Press, Oxford, New York, London, Frankfurt
- [30] A. FROVA, P. HANDLER, F.A. GERMANO and D.E. ASPNES, Phys. Rev. 145, A 575 (1966)
- [31] D.E. ASPNES and J.E. ROWE, Solid State Commun. 8, 1145 (1970)
- [32] N. BOTTKA, J.E. FISCHER, Phys. Rev. B_3, 2514 (1971)
- [33] YOSHIHIRO HAMAKAWA, F.A. GERMANO and PAUL HANDLER, Phys. Rev. 167, 703 u. 709, (1968)
- [34] W. LINGELBACH, J. STUKE, G. WEISER and J. TREUSCH, Phys. Rev. B_5, 243 (1972)
- [35] G. WEISER, Dissertation, Marburg (1969)
- [36] R. FISCHER, Phys. Rev. B_5, 3087 (1972)
- [37] R. GEICK, U. SCHRÖDER, and J. STUKE, Phys. stat. sol. 24, 99 (1967)
- [38] G. LUCOVSKY, R.C. KEEZER and E. BURSTEIN, Solid State Commun. 5, 439 (1967)
- [39] G. WEISER and J. STUKE, Phys. Stat. sol. 45, 691 (1971)

- [40] S. NAGEL, private Mitteilung
- [41] Y. HAMAKAWA, P. HANDLER, and F. GERMANO,
Phys. Lett. 25A, 617 (1967)
- [42] D.E. ASPNES and J.E. ROWE, Phys. Rev. B 5, 4022 (1972)
- [43] D.E. ASPNES, Phys. Rev. Lett. 28, 168 (1972)

Lebenslauf

14. 7. 1946 geboren in Marburg/Lahn als Sohn des Zimmermannes Konrad Althaus und seiner Ehefrau Beate geb. Olsen
- 1952 - 1960 Volksschule in Treisbach, Kreis Marburg/Lahn
- 1960 - 1963 Berufsausbildung zum Maschinenschlosser in Biedenkopf/Lahn
- 30.9.1963 Gesellenprüfung
- 1963 - 1967 Beschäftigung als Maschinenschlosser bei der Fa. Banss in Biedenkopf und
Besuch der Berufsaufbauschule in Biedenkopf
- 3.3.1967 Fachschulreifeprüfung
- 1967 - 1969 Hessenkolleg in Wetzlar
- 2.7.1969 Abitur
- 1969 - 1975 Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
- 29.10.1971 Vordiplom
- 28.10.1975 Diplom
- seit 1975 Promotion an der Philipps-Universität Marburg

